

UNIVERSIDAD DE LAS ILLES BALEARS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO EN
BASE A CRITERIOS DE CALIDAD. APLICACIÓN
AL DISEÑO DE UN ALIMENTO CÁRNICO
ENRIQUECIDO EN FIBRA ALIMENTARIA**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Valeria S. Eim Iznardo

Dirigida por:

Dra. Dña. Susana Simal Florindo

Dra. Dña. Carmen Rosselló Matas

Palma de Mallorca, 2012



Universitat de les
Illes Balears

Departament de Química

**DRAS. SUSANA SIMAL FLORINDO Y CARMEN ROSSELLÓ MATAS
CATEDRÁTICAS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS ILLES BALEARS**

CERTIFICAN: que la memoria titulada “Optimización del proceso de secado en base a criterios de calidad. Aplicación al diseño de un alimento cárnico enriquecido en fibra alimentaria”, ha sido desarrollada por Valeria Soledad Eim Iznardo, en el grupo de investigación de Ingeniería Agroalimentaria para optar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología Química por la Universidad de las Illes Balears

Palma de Mallorca a 18 de junio de 2012.

Fdo. Dra. Susana Simal Florindo

Fdo. Dra. Carmen Rosselló Matas

A Aitana, Alejandro, Irina y Alma
Gracias por existir

A Sebastián,
Que enriquece mi vida con su
mirada crítica

La siguiente tesis doctoral ha sido realizada en el área de Ingeniería Química del Departamento de Química de la Universidad de las Illes Balears, gracias al apoyo y colaboración de las personas, que de una u otra manera, han contribuido a la realización de este trabajo y a las cuales estoy sinceramente agradecida.

En primer lugar a mis directoras de tesis. A la Dra. Carmen Rosselló Matas, Catedrática del Departamento de Química, por darme la oportunidad de formar parte del grupo de investigación de Ingeniería Agroalimentaria, por su estímulo constante y por su capacidad para transmitirme seguridad y confianza. A la Dr. Susana Simal Florindo, Catedrática del Departamento de Química, por su dedicación y valiosa ayuda.

Al Govern de les Illes Balears por la beca FPI que me concedió, gracias a la cual pude concretar la tesis.

A los que me han acompañado en este transitar enriqueciéndome con otras miradas. Al Dr. Antoni Femenia Marroig, Catedrático de la Universidad de las Illes Balears por introducirme en el grupo como alumna colaboradora, todo esto no habría sido posible si no hubiera confiado en mí. A mis estimados compañeros de laboratorio con quienes he compartido los momentos de incertidumbre y de dicha. Al Dr. José Vicente García Pérez y a Ramón Peña quienes han contribuido a que el secadero funcione, y al Dr. José Bon por su saber hacer en la parte de modelización. Al Dr. Carles Saus por su contribución en la realización de las pruebas de microscopía. A la empresa Procam por su colaboración.

A mi madre por enseñarme que el trabajo dignifica. A mi padre y abuelos por quererme tanto. A todos los que han ido formando parte de mi vida y por quienes soy quien soy.

A mis hijos, Aitana Edurne, Alejandro, Irina y Alma porque cada uno es un rayo de luz en mi vida.

En especial a Sebastián, mi socio en la vida, por quererme y confiar en mí.

ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVII
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	7
RESUM.....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	19
1.1. ALIMENTOS FUNCIONALES.....	20
1.1.1. La fibra alimentaria como ingrediente funcional.....	21
1.1.2. Productos cárnicos funcionales.....	24
1.2. SECADO.....	26
1.2.1. Mecanismos.....	26
1.2.2. Resistencia al transporte de materia.....	27
1.2.2.1. <i>Transferencia interna</i>	28
1.2.2.2. <i>Transferencia externa</i>	29
1.2.3. Curva de secado.....	30
1.2.4. Períodos de secado.....	30
1.2.5. Factores que afectan al secado.....	32
1.2.6. Contracción de volumen.....	33

1.2.7. Relación humedad-actividad de agua.....	33
1.2.7.1. <i>Concepto de actividad de agua</i>	33
1.2.7.2. <i>Isotermas de sorción</i>	34
1.2.8. Efecto del procesado en la degradación de biocompuestos.....	37
1.3. SOBRASADA DE MALLORCA.....	39
1.3.1. Proceso de elaboración.....	40
1.3.2. Secado-Maduración.....	41
1.3.2.1. <i>Actividad de agua</i>	41
1.3.2.2. <i>pH</i>	42
1.3.2.3. <i>Color</i>	42
1.3.2.4. <i>Textura</i>	43
1.3.2.5. <i>Microestructura</i>	44
1.3.2.6. <i>Microorganismos</i>	45
1.3.2.7. <i>Proteína</i>	46
1.3.2.8. <i>Grasa</i>	46
1.3.2.9. <i>Características sensoriales</i>	47
1.4. MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN.....	48
1.4.1. Contracción de volumen.....	50
1.4.2. Isotermas de sorción y propiedades termodinámicas.....	50

1.4.3. Modelo difusivo.....	54
1.4.4. Modelos de degradación.....	57
1.4.5. Usos de redes neuronales artificiales.....	58
1.4.6. Optimización.....	59
1.5. CONCLUSIONES.....	61
2. OBJETIVOS.....	63
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	65
3.1. MATERIA PRIMA.....	65
3.1.1. Zanahoria (<i>Daucus carota</i> var. Nantesa).....	65
3.1.2. Sobrasada.....	66
3.1.2.1. Ingredientes.....	66
3.1.2.2. Elaboración.....	66
3.1.3. Instalación experimental.....	68
3.1.3.1. Secadero convectivo de vegetales a escala de laboratorio.....	68
3.1.3.2. Secadero convectivo de vegetales a escala piloto.....	72
3.1.3.3. Cámara de maduración.....	74
3.2. METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	74
3.2.1. Zanahoria.....	74
3.2.1.1. Humedad.....	75

3.2.1.2. <i>Actividad de agua</i>	75
3.2.1.3. <i>Carotenoides totales</i>	76
3.2.1.4. <i>Extracto metanólico</i>	76
3.2.1.5. <i>Polifenoles totales</i>	77
3.2.1.6. <i>Actividad antioxidante</i>	77
3.2.1.7. <i>Propiedades funcionales</i>	78
3.2.1.8. <i>Fibra alimentaria: contenido y composición química</i>	78
3.2.2. <i>Análisis fisicoquímico, microbiológico y sensorial de sobrasada</i>	81
3.2.2.1. <i>Humedad</i>	81
3.2.2.2. <i>Cenizas</i>	81
3.2.2.3. <i>Color</i>	81
3.2.2.4. <i>Actividad de agua</i>	82
3.2.2.5. <i>pH</i>	82
3.2.2.6. <i>Perfil de textura: trabajo de compresión y dureza</i>	82
3.2.2.7. <i>Microestructura</i>	83
3.2.2.8. <i>Proteína</i>	83
3.2.2.9. <i>Nitrógeno no proteico</i>	83
3.2.2.10. <i>Microorganismos lipolíticos</i>	84

3.2.2.11. <i>Grasa</i>	84
3.2.2.12. <i>Ácidos grasos libres</i>	84
3.2.2.13. <i>Evaluación sensorial</i>	85
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	86
3.3.1. Experimentos para la obtención del ingrediente funcional.....	86
3.3.1.1. <i>Determinación de la isoterma de sorción</i>	83
3.3.1.2. <i>Evaluación de la contracción de volumen</i>	86
3.3.1.3. <i>Influencia de la temperatura sobre las curvas de secado</i>	87
3.3.1.4. <i>Influencia de la temperatura sobre la calidad</i> ...	88
3.3.1.5. <i>Obtención del concentrado de fibra</i>	88
3.3.2. Experimentos de incorporación del concentrado de fibra en sobrasada.....	89
3.4. MODELIZACIÓN.....	90
3.4.1. Isotermas de sorción.....	90
3.4.2. Propiedades termodinámicas.....	90
3.4.3. Contracción de volumen.....	90
3.4.4. Cinéticas de secado.....	91
3.4.4.1. <i>Modelo difusivo</i>	91
3.4.4.2. <i>Tratamiento numérico de las ecuaciones de transporte</i>	93

3.4.5.	Cinéticas de degradación de los atributos de calidad de la zanahoria.....	94
3.4.6.	Identificación paramétrica.....	94
3.4.7.	Cambios físico-químicos durante el proceso de secado-maduración de la sobrasada.....	95
3.5.	OPTIMIZACIÓN.....	96
3.5.1.	Obtención del ingrediente funcional (concentrado de fibra alimentaria): Temperatura de secado óptima.....	96
3.5.2.	Sobrasada enriquecida: Concentración óptima del concentrado en fibra alimentaria.....	97
3.6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	97
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99
4.1.	PROCESO DE SECADO CONVECTIVO DE ZANAHORIA..	100
4.1.1.	Isotermas de sorción de zanahoria.....	100
	4.1.1.1. <i>Influencia de la temperatura</i>	100
	4.1.1.2. <i>Modelización</i>	101
	4.1.1.3. <i>Propiedades termodinámicas</i>	107
4.1.2.	Estudio de la contracción de volumen.....	111
4.1.3.	Influencia de la temperatura del aire de secado.....	112
4.1.4.	Caracterización de los períodos de secado.....	114
4.1.5.	Influencia de la temperatura sobre los atributos de calidad.....	115
	4.1.5.1. <i>Carotenoides totales</i>	115

4.1.5.2. <i>Polifenoles totales</i>	117
4.1.5.3. <i>Actividad antioxidante</i>	118
4.1.6. Simulación.....	120
4.1.6.1. <i>Curvas de secado de zanahoria</i>	121
4.1.6.2. <i>Degradación de los atributos de calidad</i>	125
4.1.7. Optimización.....	136
4.1.8. Obtención y caracterización del concentrado de fibra de zanahoria.....	142
4.1.8.1. <i>Fibra alimentaria: contenido y composición química</i>	142
4.1.8.2. <i>Propiedades funcionales</i>	145
4.1.8.3. <i>Carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante</i>	146
4.2. ELABORACIÓN DE SOBRASADA ENRIQUECIDA EN UN CONCENTRADO DE FIBRA DE ZANAHORIA.....	147
4.2.1. Caracterización.....	147
4.2.2. Evolución de los parámetros físico-químicos, texturales, microestructurales y microbiológicos durante el secado-maduración de la sobrasada.....	148
4.2.2.1. <i>Actividad de agua</i>	149
4.2.2.2. <i>pH</i>	150
4.2.2.3. <i>Nitrógeno no proteico</i>	152
4.2.2.4. <i>Microestructura</i>	153

4.2.2.5. <i>Textura</i>	157
4.2.2.6. <i>Microorganismos lipolíticos</i>	160
4.2.2.7. <i>Ácidos grasos libres</i>	161
4.2.2.8. <i>Color</i>	164
4.2.3. Evaluación sensorial hedónica del producto final.....	167
4.2.4. Modelización de las curvas de secado.....	168
4.2.5. Diseño de la Red Neuronal Artificial.....	175
4.2.5.1. <i>Modelización y simulación</i>	178
4.2.5.2. <i>Optimización</i>	185
5. CONCLUSIONES.....	189
6. RECOMENDACIONES.....	195
7. NOMENCLATURA.....	197
8. BIBLIOGRAFÍA.....	201
9. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA ASOCIADA AL DESARROLLO DE LA TESIS.....	227

ÍNDICE DE FIGURAS

1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Esquema representativo de la estructura de la fibra alimentaria.....	22
Figura 1.2. Transferencia de materia entre dos fases. Concepto de doble resistencia.....	28
Figura 1.3. Variación de la velocidad de secado en función del contenido de humedad del sólido.....	31
Figura 1.4. Tipo de isoterma según la clasificación propuesta por Brunauer et al. (1940).....	35
Figura 1.5. Isoterma de equilibrio (adsorción y desorción). Histéresis.....	36
Figura 1.6. Representación del espacio de color CIELab*.....	43

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Figura 3.1. Acondicionamiento de las zanahorias para el proceso de secado.....	66
Figura 3.2. Lote de sobrasada previo a la incorporación del ingrediente funcional.	67
Figura 3.3. Amasado de los ingredientes de la sobrasada al incorporar el ingrediente funcional.....	67
Figura 3.4. Secadero convectivo de vegetales a escala de laboratorio.....	69
Figura 3.5. Aplicación informática en LabView para el control del secadero de vegetales a escala de laboratorio. Seguimiento del proceso de secado.....	71
Figura 3.6. Vista lateral y superior de la canastilla portamuestras del secadero de vegetales a escala de laboratorio.....	72
Figura 3.7. Secadero convectivo de vegetales a escala piloto.....	73

Figura 3.8. Cámara de maduración a escala de laboratorio.....	74
Figura 3.9. Termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw (Novasina).....	75
Figura 3.10. Obtención del residuo insoluble en alcohol a partir del concentrado de fibra de zanahoria.....	79
Figura 3.11. Medida del volumen y longitud de las muestras durante el secado por aire caliente de cilindros de zanahoria.....	87
Figura 3.12. Muestras de zanahoria para evaluar la influencia de la temperatura sobre los parámetros de calidad.....	88
Figura 3.13. Obtención del concentrado en fibra alimentaria de zanahoria.....	89
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Figura 4.1. Isoterma de sorción de zanahoria a diferentes temperaturas. Valores experimentales y simulados mediante el modelo de GAB.....	100
Figura 4.2. Simulación de las isotermas de sorción de zanahoria mediante los modelos empíricos y semiempíricos propuestos. Distribución de los residuos.....	103
Figura 4.3. Simulación de las isotermas de sorción de zanahoria mediante el modelo de GAB. Distribución de los residuos.....	107
Figura 4.4. Representación gráfica del $\ln(a_w)$ frente $1/T_{abs}$ (1/K) para distintos valores de humedad de equilibrio.....	108
Figura 4.5. Calor isostérico neto de sorción del agua en zanahoria. Influencia del contenido de humedad.....	109
Figura 4.6. Entropía diferencial del agua en zanahoria. Influencia del contenido de humedad.....	110
Figura 4.7. Variación de las dimensiones del cilindro (volumen y longitud) de zanahoria con su contenido de humedad.....	112

Figura 4.8. Curvas de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura de secado.....	113
Figura 4.9. Variación del flujo de agua ($\text{kg}/(\text{s m}^2)$) con el contenido de humedad. Influencia de la temperatura de secado.....	115
Figura 4.10. Evolución del contenido en carotenoides totales durante el proceso de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura.....	116
Figura 4.11. Evolución del contenido en polifenoles totales durante el proceso de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura.....	117
Figura 4.12. Evolución de la actividad antioxidante durante el proceso de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura.....	119
Figura 4.13. Secado convectivo de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}).....	122
Figura 4.14. Secado convectivo de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}).....	123
Figura 4.15. Curvas de secado de cilindros de zanahoria experimentales y simuladas mediante el modelo difusivo propuesto. Influencia de la temperatura....	124
Figura 4.16. Degradación de carotenoides totales durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas. Resultados experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull.....	130
Figura 4.17. Degradación de polifenoles totales durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas. Resultados experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull.....	130
Figura 4.18. Degradación de la actividad antioxidante durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas. Resultados experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull.....	131

Figura 4.19. Simulación de la degradación de los atributos de calidad mediante el modelo de Weibull durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas (40-90 °C). Distribución de los residuos.....	133
Figura 4.20. Concentración final de carotenoides totales (mg/g ss) en función de la humedad final del producto y de la temperatura de secado.....	134
Figura 4.21. Concentración final de polifenoles totales (mg ácido gálico/g ss) en función de la humedad final del producto y de la temperatura de secado.....	135
Figura 4.22. Actividad antioxidante final (mg trolox/100 g ss) en función de la humedad final del producto y de la temperatura de secado.....	136
Figura 4.23. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de carotenoides totales de acuerdo a la función objetivo FO1 (ecuación 3.21). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.....	137
Figura 4.24. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de polifenoles totales de acuerdo a la función objetivo FO1 (ecuación 3.21). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.....	139
Figura 4.25. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de la actividad antioxidante de acuerdo a la función objetivo FO1 (ecuación 3.21). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.....	140
Figura 4.26. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de los atributos de calidad de acuerdo a la función objetivo FO2 (ecuación 3.22). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.....	141
Figura 4.27. Evolución de la actividad de agua durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	150

Figura 4.28. Evolución del pH durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	151
Figura 4.29. Evolución del contenido en nitrógeno no proteico (NNP) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	153
Figura 4.30. Microestructura de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ al inicio del proceso de secado-maduración (×200): (a) S0 (0%), (b) S6 (6%), y (c) S12 (12%).....	155
Figura 4.31. Microestructura de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ al inicio (t=0 días) y al final del proceso de secado-maduración (t=53 días) (×200): (a) S0 (0%) a los 0 días, (b) S0 (0%) a los 53 días, (c) S6 (6%) a los 0 días, (d) S6 (6%) a los 53 días, (e) S12 (12%) a los 0 días y (f) S12 (12%) a los 53 días.....	156
Figura 4.32. Evolución de la dureza durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	158
Figura 4.33. Evolución del trabajo de compresión durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	159
Figura 4.34. Evolución de las coordenadas de color (CIELab*) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	165
Figura 4.35. Evolución del parámetro de color (ΔE) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	167

Figura 4.36. Curvas de secado de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%). Resultados experimentales y simulados mediante el modelo propuesto.....	169
Figura 4.37. Evolución de la velocidad de secado en función del contenido de humedad de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	170
Figura 4.38. Efecto de la adición de CFZ en sobrasada sobre el coeficiente de difusión efectivo. Valores identificados y calculados mediante la ecuación propuesta (ec. 4.10).....	173
Figura 4.39. Simulación mediante el modelo difusivo de las curvas de secado de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%). Representación de los residuos frente al contenido de humedad media simulada.....	174
Figura 4.40. Estructura de la red neuronal diseñada.....	178
Figura 4.41. Comparación entre el contenido de humedad simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.....	180
Figura 4.42. Comparación entre el pH simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.....	180
Figura 4.43. Comparación entre el contenido en NNP simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.....	181
Figura 4.44. Comparación entre el contenido en ácidos grasos libres totales (AGL) simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.....	181

Figura 4.45. Comparación entre la actividad de agua simulada mediante la RNA y la obtenida experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ..... 182

Figura 4.46. Comparación entre el cambio de color (ΔE) simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ..... 182

Figura 4.47. Comparación entre la dureza simulada mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ..... 183

Figura 4.48. Comparación entre el trabajo de compresión simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ..... 183

ÍNDICE DE TABLAS

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Modelos empíricos y semiempíricos de isothermas de sorción más usados para ajustar datos experimentales.....	51
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1. Isothermas de sorción de zanahoria. Parámetros identificados para los modelos empíricos y semiempíricos, intervalo de confianza (IC), error estándar asociado a cada parámetro (ES), error relativo medio (ERM) y porcentaje de varianza explicada (VAR).....	102
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 4.2. Isothermas de sorción de zanahoria. Parámetros identificados para el modelo de GAB, intervalo de confianza (IC), error estándar asociado a cada parámetro (ES), error relativo medio (ERM) y porcentaje de varianza explicada (VAR).....	105
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 4.3. Difusividad efectiva (D_{ef}) y coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}). Valores identificados, intervalos de confianza (IC) y error estándar asociado a cada parámetro (ES). Influencia de la temperatura (T).....	121
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 4.4. Secado de cilindros de zanahoria a diferentes temperaturas. Comparación entre las curvas de secado experimentales y simuladas mediante el modelo propuesto. Error relativo medio (ERM) y varianza explicada (VAR)...	125
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 4.5. Degradación de los atributos de calidad durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas (40-90 °C). Parámetros identificados del modelo de Weibull, intervalo de confianza (IC) y error estándar asociado a cada parámetro (ES).....	126
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 4.6. Degradación de los atributos de calidad durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas (40-90 °C). Comparación entre los valores experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull. Error relativo medio (ERM) y varianza explicada (VAR).....	132
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 4.7. Composición en azúcares simples que forman la pared celular del concentrado de fibra de zanahoria (g/100 g de fibra alimentaria).....	143
Tabla 4.8. Contenido de humedad inicial y final (a los 53 días de secado-maduración) y contenido en grasa, proteína y ceniza en muestras de sobrasada enriquecidas con CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9%, y S12: 12%) al inicio del proceso de secado-maduración.....	148
Tabla 4.9. Evolución del recuento de los microorganismos lipolíticos (10^6 ufc/g sobrasada) durante el secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	160
Tabla 4.10. Evolución de la concentración de ácidos grasos libres (mg/g grasa) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).....	162
Tabla 4.11. Evolución de la concentración de los ácidos grasos libres durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ. Resultados del test de ANOVA de dos vías considerando el tiempo de maduración y el porcentaje de fibra adicionada como variables independientes...	163
Tabla 4.12. Evolución de las coordenadas de color (CIELab*) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ. Resultados del test de ANOVA de dos vías considerando el tiempo de maduración y el porcentaje de fibra adicionada como variables independientes...	166
Tabla 4.13. Análisis sensorial de las muestras de sobrasada enriquecida con distintos porcentajes de CFZ (S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%) comparados con la muestra control (S0: 0%). Puntuación expresada como porcentaje respecto al control.....	168
Tabla 4.14. Isoterma de sorción de sobrasada a 14 °C (Simal et al., 2003). Valores para las constantes del modelo de GAB.....	171

Tabla 4.15. Curvas de secado-maduración de sobrasada. Efecto de la adición de CFZ sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Valores identificados e intervalos de confianza (IC) para los parámetros de la ecuación 4.10.....	172
Tabla 4.16. Base de datos normalizada constituidas por los parámetros químicos (W, pH, NNP, AGL) seleccionados para el diseño de la RNA.....	176
Tabla 4.17. Base de datos normalizada constituidas por los parámetros físicos (a_w , ΔE , H y CW) seleccionados para el diseño de la RNA.....	177
Tabla 4.18. Diseño de la RNA: número de capas ocultas y número de neuronas en cada capa oculta.....	179
Tabla 4.19. Simulación de la evolución de los parámetros físico-químicos de la sobrasada enriquecida en CFZ. Evaluación estadística de los resultados obtenidos por aplicación del modelo de RNA.....	184
Tabla 4.20. Intervalos establecidos para los parámetros físico-químicos utilizados como restricciones en el problema de optimización.....	186
Tabla 4.21. Evolución de los parámetros físico-químicos durante el proceso de maduración. Simulación obtenida para el valor de CFZ óptimo (4.9%) usando la RNA diseñada.....	186

RESUMEN

RESUMEN

El diseño de embutidos crudos curados enriquecidos en fibra alimentaria antioxidante se orienta hacia la obtención de ingredientes funcionales de elevada calidad que puedan ser incorporados al embutido sin modificar sustancialmente las características físico-químicas y sensoriales del alimento.

El secado convectivo con aire caliente es una de las técnicas más utilizadas para la obtención de concentrados de fibra; cuya aplicación da lugar a una importante degradación de biocompuestos, consecuencia de las temperaturas utilizadas. Por ello, el proceso de secado debe ser estudiado y optimizado con el propósito de determinar las mejores condiciones de operación, que aseguren la mayor retención de compuestos bioactivos.

La adición de un ingrediente funcional a un producto cárnico crudo curado puede modificar las características del mismo. Por lo tanto, es necesario evaluar los efectos de esta adición sobre el proceso de maduración y las características finales del nuevo producto.

El principal objetivo de este trabajo consistió en la optimización del proceso de elaboración de un embutido crudo curado (sobrasada) enriquecido en un concentrado de fibra alimentaria antioxidante de zanahoria. Para ello, se ha desarrollado una metodología basada en la modelización, simulación y optimización de un proceso de secado convectivo no solo desde el punto de vista de la transferencia de materia sino también incluyendo criterios relacionados con los atributos de calidad del producto final.

Para la obtención del ingrediente funcional se seleccionó zanahoria como materia prima, debido tanto a su elevado contenido en fibra como a su composición en otros compuestos de interés biológico con reconocida actividad antioxidante. Se profundizó en el estudio del proceso de secado de zanahoria y se ha establecido una metodología que ha permitido la obtención del concentrado de fibra de zanahoria de calidad.

El estudio experimental del proceso de secado de la zanahoria a diferentes temperaturas (40-90 °C) incluyó tres aspectos; en primer lugar, la determinación de las curvas de secado y de la isoterma de equilibrio, posteriormente la evaluación de la contracción de volumen que sufre la zanahoria durante el secado y finalmente el estudio de la evolución de algunos atributo tales como los contenidos en carotenoides totales y en polifenoles totales, así como la actividad antioxidante de la zanahoria, durante el secado.

Se determinaron las curvas de secado de cilindros de zanahoria con aire caliente a 40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C, desde su contenido inicial de humedad hasta aproximadamente 0.5 kg/kg ss. Pudo observarse una clara influencia de la temperatura de secado sobre las cinéticas, no apreciándose fenómenos de encostramiento en todo el intervalo de temperaturas. No se detectaron períodos de inducción o de velocidad de secado constante, teniendo lugar el proceso a velocidad de secado decreciente. Así mismo, la forma de las curvas de velocidad de secado indicó que la influencia del contenido de humedad sobre la velocidad de secado fue relativamente poco importante.

El modelo de GAB permitió describir con buena precisión las isotermas de sorción del agua en zanahoria a diferentes temperaturas (entre 10 y 50 °C) siendo el error relativo medio del 5.6%. Se observó que el calor isostérico neto de sorción y la entropía diferencial variaron con el contenido de humedad, detectándose un aumento de ambas a medida que disminuye el contenido de humedad.

Se observó como tanto el volumen como la longitud de los cilindros de zanahoria disminuyeron durante el secado de forma lineal con el contenido en humedad de las muestras.

Se procedió a desarrollar un modelo difusivo, representativo de las cinéticas de secado de zanahoria a diferentes temperaturas, teniendo en cuenta la contracción de volumen que sufre la partícula durante el proceso y el efecto tanto de la resistencia interna como externa a la transferencia de materia en el sistema sólido-aire. El coeficiente de difusión efectivo varió con la temperatura de

acuerdo con la ecuación de Arrhenius ($E_a=76.0$ kJ/mol) mientras que el coeficiente de transferencia de materia lo hizo de manera lineal. Dicho modelo permitió obtener una simulación satisfactoria de las cinéticas de secado de zanahoria (ERM medio= $3.3\pm 0.6\%$) y por ello no se consideró oportuno aumentar la complejidad del mismo introduciendo el efecto por ejemplo, de la transferencia de calor o de la humedad local sobre el coeficiente de difusión.

Se observó una clara influencia tanto del tiempo de secado como de la temperatura del aire de secado, sobre las cinéticas de degradación de carotenoides totales, de polifenoles totales y de la actividad antioxidante. El modelo de Weibull permitió una adecuada representación de las cinéticas experimentales de degradación de los tres atributos de calidad considerados (valores medios de la varianza explicada, 97.1 ± 3.3 , $98.9\pm 0.6\%$, $97.3\pm 4.0\%$ y del error medio relativo, $2.8\pm 1.2\%$, $5.7\pm 1.0\%$ y $3.6\pm 1.8\%$, respectivamente). El parámetro α varió con la temperatura de secado según la ecuación de Arrhenius, siendo la energía de activación estimada para la degradación de cada atributo, de 52.7 kJ/mol para la degradación de carotenoides totales, de 22.1 kJ/mol para polifenoles totales y de 27.5 kJ/mol para la actividad antioxidante.

El parámetro β presentó valores inferiores a la unidad en el caso de la degradación de los carotenoides totales ($\beta=0.38$) y de la actividad antioxidante ($\beta=0.41$), indicando que la velocidad de degradación disminuyó significativamente con el tiempo de secado, y por consiguiente con el contenido en humedad. Sin embargo, el valor de β identificado para la degradación de polifenoles totales fue muy próximo a la unidad (0.953), hecho que indicó que la velocidad de degradación de polifenoles fue prácticamente constante con el tiempo e independiente del contenido en humedad.

Con el objetivo de establecer la temperatura de secado idónea para minimizar la degradación de los atributos de calidad para un determinado contenido en humedad final del producto se aplicaron conjuntamente los modelos propuestos, el modelo difusivo (cinéticas de secado) y el modelo de Weibull (degradación de los atributos de calidad). Se definieron dos funciones objetivo, la

primera presenta un máximo cuando la retención de cada atributo de calidad considerado individualmente, es máxima, estableciéndose un valor de temperatura de secado óptima para cada humedad final (entre 1.5 y 0.5 kg/kg ss). Con la segunda función objetivo, se procedió a la optimización del proceso de secado maximizando la retención de los tres atributos de calidad simultáneamente, obteniéndose un intervalo de temperaturas óptimas entre 52.6 y 57.7 °C para una humedad final comprendida entre 1.5 kg/kg ss y 0.5 kg/kg ss, respectivamente.

A partir de estos resultados, se procedió a obtener en el secadero a escala piloto el concentrado de fibra de zanahoria que fue utilizado como ingrediente funcional. El concentrado en fibra alimentaria se acondicionó a un tamaño de partícula inferior a 0.355 mm, y presentó un contenido en humedad final de 0.07 kg/kg ss y un contenido en fibra de 53.6% ss, así como unas características tecnológicas adecuadas para su uso como ingrediente funcional en matrices ricas en grasas.

Una vez obtenido el ingrediente funcional, se procedió a su incorporación en la sobrasada en las proporciones establecidas en el diseño experimental (0, 3, 6, 9, y 12%). Se estudió el efecto de la adición de fibra en los procesos proteolíticos, lipolíticos y físico-químicos, que tiene lugar durante la etapa de secado-maduración del embutido.

Para evaluar el proceso proteolítico se determinó periódicamente el contenido en nitrógeno no proteico y la microestructura de las fibras musculares. Se observó un incremento en el contenido de nitrógeno no proteico con el tiempo de maduración ($p < 0.05$), sin embargo no se observaron diferencias significativas en el contenido de nitrógeno no proteico entre la muestra control (0% concentrado de fibra de zanahoria) y las muestras enriquecidas en fibra alimentaria de zanahoria al inicio y al final de la maduración, obteniéndose similares resultados al observar la microestructura de las fibras musculares.

El porcentaje de fibra incorporada a la sobrasada afectó significativamente al pH ($p < 0.05$), observándose un descenso del pH con el tiempo de secado-maduración en la muestra control y en la enriquecida con un 3% de fibra;

mientras que el valor del pH en las muestras enriquecidas con elevados porcentajes en fibra (6, 9 y 12%) se mantuvo prácticamente constante durante todo el proceso de secado-maduración.

El proceso lipolítico se evaluó mediante la determinación de los ácidos grasos libres y el recuento de microorganismos lipolíticos. La evolución de ambos parámetros fue similar a la que tiene lugar en el embutido tradicional; es decir, se observó un incremento en la concentración de ácidos grasos libres y una ligera variación en el recuento de los microorganismos lipolíticos a lo largo del tiempo de maduración. El proceso lipolítico solo se vio afectado al adicionar elevado contenido en fibra (< 9%).

La humedad, actividad de agua y los parámetros texturales, fueron los parámetros que se vieron más afectados por la adición de concentrado de fibra. Un incremento en el contenido de fibra alimentaria en la sobrasada provocó una disminución en el contenido de humedad y en la actividad de agua del producto, así como un aumento de la dureza y del trabajo de compresión. En consecuencia la aceptación sensorial de las sobrasadas con elevado contenido en fibra (6-12%) se vio disminuida.

Adicionalmente, se estudió el efecto de la adición de fibra sobre las curvas de secado de sobrasada, observándose que el contenido en fibra afectó tanto a la humedad inicial como a la velocidad de secado. Se propuso un modelo difusivo para representar las curvas de secado, considerando la resistencia externa a la transferencia de materia. La difusividad efectiva presentó una dependencia exponencial con el contenido en fibra variando desde $0.99 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (0% de fibra alimentaria) hasta $2.08 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (12% fibra alimentaria). Se identificó el valor del coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}), el cual fue constante e independiente del contenido en fibra. El modelo propuesto permitió la adecuada simulación de las curva de secado (ERM medio= $0.5 \pm 0.1\%$).

Finalmente, con el objetivo de maximizar el contenido en fibra en la formulación de sobrasada mantenido las características del producto tradicional, se estableció una metodología de simulación y optimización mediante el uso de

redes neuronales artificiales. Se diseñó una red neuronal artificial que permitió modelizar adecuadamente ($ERM \leq 3.35\%$) la evolución de los parámetros físico-químicos y texturales representativos de proceso de secado-maduración. Posteriormente, se resolvió el problema de optimización usando la RNA diseñada, obteniéndose 4.9% como valor óptimo de concentrado de fibra alimentaria de zanahoria para ser adicionada a la sobrasada.

La metodología desarrollada se ha aplicado con éxito al diseño de un embutido crudo curado (sobrasada) enriquecido en un concentrado de fibra alimentaria. De este modo, el presente estudio puede contribuir al estudio de otros procesos y el diseño de nuevos productos alimentarios.

ABSTRACT

The design of dry fermented sausages enriched in antioxidant dietary fibre is aimed at obtaining high-quality functional ingredients that can be incorporated into sausage without substantially modifying the physico-chemical and sensory properties of the food.

Convective drying is one of the most frequent techniques, used for obtaining fibre concentrates. One feature of this technology is the biocomposites degradation that occurs due to the air-drying temperatures used. Therefore, the drying process should be analysed and optimised in order to determine the best operating conditions and to ensure the higher retention of bioactive compounds.

The addition of a functional ingredient to the formulation of a dry fermented meat-based product may modify its traditional characteristics. Therefore, the evaluation of the effects of this addition on the ripening process and the characteristics of the new product becomes necessary.

The main objective of this study was to optimize the formulation of a dry fermented sausage enriched in a concentrate of carrot dietary fibre under criteria related to the quality of the final product. Thus, a methodology based on mathematical modelling, simulation and optimization of the convective drying process was developed, not only from the point of view of the mass transfer but also including criteria related to quality attributes of the final product.

Carrot was selected as the raw material to obtain the functional ingredient, both because of its high fibre content and its composition of other compounds of biological interest with known antioxidant activity. Thus, the carrot drying process was studied in depth in order to establish the best means of obtaining a high quality carrot fibre concentrate.

The experimental study of the carrot drying process at different temperatures (40-90 °C) included three aspects; firstly, the determination of the drying curves and the equilibrium moisture isotherm; secondly the evaluation of the solid shrinkage during the drying process and thirdly, the study of the

degradation kinetics of quality attributes such as the total carotenoids and total polyphenols content, and the antioxidant activity during drying.

An important influence of air drying temperature (40-90 °C) on the carrot drying curves, from its initial moisture content to ca 0.5 kg/kg ss was observed, the curves not exhibiting case-hardening over the whole range of temperatures. Neither induction nor constant drying rate periods were observed, as a result the process took place at a decreasing drying rate. Furthermore, the shape of the drying rate curves indicated that the influence of moisture content on the drying rate was relatively negligible.

The GAB model described the water sorption isotherms in carrots at different temperatures (between 10 and 50 °C) with high accuracy, the mean relative error (MRE) being 5.6%. The net isosteric heat of sorption and the differential entropy, both increased as the moisture content decreased.

Both the volume and the length of the carrot cylinders decreased linearly with the moisture content of the samples during drying.

A diffusion model, representative of the carrot drying kinetics at different temperatures, was developed, taking into account the solid volume shrinkage and the effect of both the internal and the external resistances to mass transfer in the solid-air system. The effective diffusion coefficient varied with the temperature according to the Arrhenius equation ($E_a=76.0$ kJ/mol) while the mass transfer coefficient exhibited a linear trend. By using this model, an accurate simulation of the carrot drying kinetics was obtained (average MRE=3.3±0.6%). Thus, increasing the model complexity, taking into account the heat transfer or the influence of the local moisture content on the diffusion coefficient, was considered unnecessary.

Both the drying time and the drying air temperature were observed to have a clear influence on the degradation kinetics of total carotenoid and total polyphenol contents, and antioxidant activity. The experimental degradation kinetics of the three quality attributes considered were adequately represented by using the Weibull model (average VAR, 97.1±3.3, 98.9±0.6%, 97.3±4.0% and y

average MRE, $2.8\pm 1.2\%$, $5.7\pm 1.0\%$ y $3.6\pm 1.8\%$, respectively). The α parameter varied with the drying air temperature according to the Arrhenius equation, the activation energy values estimated for the degradation of each attribute being 52.7 kJ/mol for the total carotenoids, 22.1 kJ/mol for the total polyphenols, and 27.5 kJ/mol for the antioxidant activity. The β parameter was below 1 in the cases of degradation of the total carotenoids ($\beta=0.38$) and the antioxidant activity ($\beta=0.41$), indicating that the degradation rate was significantly decreased with drying time, and therefore with the moisture content. However, the identified β value for the total polyphenol degradation was close to 1 ($\beta=0.953$), indicating that the polyphenols degradation rate was nearly constant with time and thus, independent of the carrot moisture content.

In order to establish the optimum drying temperature needed to minimize the degradation of the quality attributes for a given final moisture content of the product, both proposed models, the diffusion model (drying kinetics) and the Weibull model (degradation of quality attributes), were used together. Two objective functions were defined, the first one presenting a maximum when the retention of each quality attribute, individually considered, is maximum. This allowed us to establish an optimum drying temperature for a given final moisture content (from 1.5 kg/kg ss and 0.5 kg/kg ss). With the second objective function, the optimization of the drying process consisted of simultaneously maximizing the retention of the three quality attributes, establishing a range of optimum temperatures between 52.6 °C and 57.7 °C, for final moisture contents ranging from 1.5 kg/kg ss to 0.5 kg/kg ss, respectively.

Using these results, the functional ingredient was prepared in a pilot scale dryer. After drying, this dietary fibre concentrate, with a final moisture content of 0.07 kg/kg ss and a fibre content of 53.6% ss, was milled to a particle size less than 0.355 mm, and exhibited appropriate technological properties to be used as a functional ingredient in a fat-rich matrix.

Once the high quality functional ingredient was obtained, it was incorporated into the sobrasada in different proportions (0, 3, 6, 9 and 12%). The

effect of the addition of fibre on the proteolytic, lipolytic and physico-chemical processes, which occur during the drying-ripening time, was then studied.

To follow the evolution of the proteolytic process, the non-protein nitrogen content and the muscle microstructure were periodically determined. An increase in the non-protein nitrogen content with ripening time was observed ($p < 0.05$). It was observed that all samples exhibited similar non-protein nitrogen content regardless of their CFZ content at the end of the ripening phase. The results were similar to those observed in the muscle fibre microstructure.

The effect of the percentage of incorporated functional ingredient on the pH was significant ($p < 0.05$). It decreased in the 0 and 3% samples, and remained almost constant in the samples with 6% or higher carrot concentrate content, throughout during the whole ripening process.

The lipolytic process was assessed through the determination of the free fatty acids and the lipolytic microorganism count. The evolution of both parameters was similar to that which occurs in the traditional sausage. That is the concentration of free fatty acids increased during ripening and the lipolytic microorganisms count exhibited a slight variation, regardless of the percentage of added fibre. The lipolytic process was only affected when relatively large percentages of fibre concentrate were incorporated.

The physical and textural parameters were most affected by the addition of the fibre concentrate. Samples with higher fibre content exhibited lower moisture content and water activity, and higher hardness and compression work. As a result, the sensorial acceptance of the samples with the highest fibre content (6-12%) decreased.

The effect of the fibre addition on the sobrasada drying curves was studied, with and the result was that the fibre content affected not only the initial moisture but also the drying rate. A diffusion model was proposed to represent the drying curves, considering both the external and internal resistances to mass transfer. The effective diffusivity exhibited an exponential dependence on the fibre content ranging from $0.99 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (0% fibre concentrate) to 2.8×10^{-11}

m^2/s (12% fibre concentrate). The identified mass transfer coefficient (k_{cp}) was constant and independent of the fibre content. The proposed model allowed an adequate simulation of the drying curves ($\text{MRE}=0.5\pm 0.1\%$).

Finally, in order to maximize the fibre content in the formulation of sobrasada while maintaining characteristics of the traditional product, a methodology for simulation and optimization using artificial neural networks (ANN) was proposed. The evolution of the physico-chemical and textural characteristics of the sobrasada was satisfactorily represented ($\text{MRE}\leq 3.35\%$). Then an optimization problem was solved, which estimated that the optimal value of carrot dietary fibre concentrate, needed for the sobrasada formulation was 4.9%.

To sum up, the proposed methodology was successfully applied to the design of a dry fermented sausage (sobrasada) enriched in a dietary fibre concentrate. Thus, this study can contribute to the study of other processes and the design of new food products.

RESUM

El disseny d'embotits crus curats enriquits amb fibra alimentària antioxidant està pensat per obtenir ingredients funcionals d'elevada qualitat que puguin ser incorporats a l'embotit sense modificar substancialment les característiques fisicoquímiques i sensorials de l'aliment.

L'assecat convectiu amb aire calent és una de les tècniques més utilitzades per a l'obtenció de concentrats de fibra. L'aplicació d'aquesta tècnica dona lloc a una important degradació de biocomposts, conseqüència de les temperatures utilitzades. Per això, el procés d'assecat ha de ser estudiat i optimitzat amb el propòsit de determinar les millors condicions d'operació, que assegurin la major retenció de composts bioactius.

L'addició d'un ingredient funcional a un producte càrnic cru curat pot modificar les seves característiques. Per tant, és necessari avaluar els efectes d'aquesta addició sobre el procés de maduració i les característiques finals del nou producte.

El principal objectiu d'aquest treball va consistir en l'optimització del procés d'elaboració d'un embotit cru curat (sobrassada) enriquït amb un concentrat de fibra alimentària antioxidant de pastanaga. Per a això, s'ha desenvolupat una metodologia basada en la modelització, simulació i optimització d'un procés d'assecat convectiu no solament des del punt de vista de la transferència de matèria, sinó també de criteris relacionats amb els atributs de qualitat del producte final.

Per a l'obtenció de l'ingredient funcional es va seleccionar pastanaga com a matèria primera, a causa tant del seu elevat contingut en fibra com de la seva composició en altres compostos d'interès biològic amb reconeguda activitat antioxidant. Es va aprofundir en l'estudi del procés d'assecat de pastanaga i s'ha establert una metodologia que ha permès l'obtenció del concentrat de fibra de pastanaga de qualitat.

L'estudi experimental del procés d'assecat de la pastanaga a diferents temperatures (40-90 °C) va incloure tres aspectes: en primer lloc, la determinació de les corbes d'assecat i de la isoterma d'equilibri; posteriorment, l'avaluació de la contracció de volum que sofreix la pastanaga durant l'assecat i, finalment, l'estudi de l'evolució d'alguns atribut tals com els continguts en carotenoids totals i en polifenols totals, així com l'activitat antioxidant de la pastanaga, durant l'assecat.

Es van determinar les corbes d'assecat de cilindres de pastanaga amb aire calent a 40, 50, 60, 70, 80 i 90° C, des del seu contingut inicial d'humitat fins a aproximadament 0.5 kg/kg ss. Va poder observar-se una clara influència de la temperatura d'assecat sobre les cinètiques, i no es va apreciar encrostiment en tot l'interval de temperatures. No es van detectar períodes d'inducció o de velocitat d'assecat constant, i el procés va tenir lloc a velocitat d'assecat decreixent. Així mateix, la forma de les corbes de velocitat d'assecat va indicar que la influència del contingut d'humitat sobre la velocitat d'assecat va ser relativament poc important.

El model de GAB va permetre descriure amb bona precisió les isoterms de sorció de l'aigua en pastanaga a diferents temperatures (entre 10 i 50 °C) sent l'error relatiu mitjà del 5.6%. Es va observar que la calor isostèrica net de sorció i l'entropia diferencial van variar amb el contingut d'humitat, detectant-se un augment d'ambdues a mesura que disminueix el contingut d'humitat.

Es va observar com tant el volum com la longitud dels cilindres de pastanaga van disminuir durant l'assecat de forma lineal amb el contingut d'humitat de les mostres.

Es va procedir a desenvolupar un model difusiu, representatiu de les cinètiques d'assecat de pastanaga a diferents temperatures, tenint en compte la contracció de volum que sofreix la partícula durant el procés i l'efecte tant de la resistència interna com externa a la transferència de matèria en el sistema sòlid-aire. El coeficient de difusió efectiu va variar amb la temperatura d'acord amb l'equació d'Arrhenius ($E_a=76.0$ kJ/mol), mentre que el coeficient de transferència de matèria ho va fer de manera lineal. Aquest model va permetre obtenir una

simulació satisfactòria de les cinètiques d'assecat de pastanaga (ERM mitjà=3.3±0.6%), i per això no es va considerar oportú augmentar la seva complexitat introduint l'efecte, per exemple, de la transferència de calor o de la humitat local sobre el coeficient de difusió.

Es va observar una clara influència tant del temps d'assecat com de la temperatura de l'aire d'assecat sobre les cinètiques de degradació de carotenoids totals, de polifenols totals i de l'activitat antioxidant. El model de Weibull va permetre una adequada representació de les cinètiques experimentals de degradació dels tres atributs de qualitat considerats (valors mitjans VAR, 97.1±3.3, 98.9±0.6%, 97.3±4.0% i valors mitjans del ERM, 2.8±1.2%, 5.7±1.0% y 3.6±1.8%, respectivament). El paràmetre α va variar amb la temperatura d'assecat segons l'equació d'Arrhenius, de la qual es pogué deduir l'energia d'activació per a la degradació de cada atribut, sent de 52.7 kJ/mol per a la degradació de carotenoids totals, de 22.1 kJ/mol per polifenols totals i de 27.5 kJ/mol per a l'activitat antioxidant.

El paràmetre β va presentar valors inferiors a la unitat en el cas de la degradació dels carotenoids totals ($\beta=0.38$) i de l'activitat antioxidant ($\beta=0.41$), indicant que la velocitat de degradació va disminuir significativament amb el temps d'assecat, i per tant amb el contingut d'humitat. No obstant això, el valor de β identificat per a la degradació de polifenols totals va ser molt proper a la unitat (0.953), fet que va indicar que la velocitat de degradació de polifenols va ser pràcticament constant amb el temps i independent del contingut d'humitat.

Amb l'objectiu d'establir la temperatura d'assecat idònia per minimitzar la degradació dels atributs de qualitat per a un determinat contingut d'humitat final del producte es van aplicar conjuntament els models proposats, el model difusiu (cinètiques d'assecat) i el model de Weibull (degradació dels atributs de qualitat). Es van definir dues funcions objectiu, la primera presenta un màxim quan la retenció de cada atribut de qualitat considerat de manera individual, és màxima, establint-se un valor de temperatura d'assecat òptima per a cada humitat final (entre 1.5 i 0.5 kg/kg ss). Amb la segona funció objectiu, es va procedir a

l'optimització del procés d'assecat maximitzant la retenció dels tres atributs de qualitat simultàniament, obtenint-se un interval de temperatures òptimes entre 52.6 i 57.7 °C per a una humitat final compresa entre 1.5 i 0.5 kg/kg ss, respectivament.

A partir d'aquests resultats, es va procedir a obtenir en l'assecador a escala pilot el concentrat de fibra de pastanaga que va ser utilitzat com a ingredient funcional. El concentrat en fibra alimentària es va condicionar a una grandària de partícula inferior a 0.355 mm, i va presentar un contingut d'humitat final de 0.07 kg/kg ss i un contingut en fibra de 53.6% ss, així com unes característiques tecnològiques adequades per al seu ús com a ingredient funcional en matrius riques en greixos.

Una vegada obtingut l'ingredient funcional, es va procedir a la seva incorporació a la sobrassada, en les proporcions establertes en el disseny experimental (0, 3, 6, 9, i 12%). Es va estudiar l'efecte de l'addició de fibra en els processos proteolítics, lipolítics i físic-químics, que té lloc durant l'etapa d'assecat-maduració de l'embotit.

Per avaluar el procés proteolític es va determinar periòdicament el contingut en nitrogen no proteic i la microestructura de les fibres musculars. Es va observar un increment en el contingut de nitrogen no proteic amb el temps de maduració ($p < 0.05$), però no es van observar diferències significatives en el contingut de nitrogen no proteic entre la mostra control (0% concentrat de fibra de pastanaga) i les mostres enriquides en fibra alimentària de pastanaga a l'inici i al final de la maduració, obtenint similars resultats en observar la microestructura de les fibres musculars.

El percentatge de fibra incorporada a la sobrassada va afectar significativament al pH ($p < 0.05$), observant-se un descens del pH amb el temps de maduració en les mostres control i la mostra enriquida amb un 3% de fibra alimentària; mentre que el valor del pH en les mostres enriquides amb elevat

percentatge en fibra (6, 9 i 12%) es va mantenir pràcticament constant durant tot el procés de maduració.

El procés lipolític es va avaluar mitjançant la determinació dels àcids grassos lliures i el recompte de microorganismes lipolítics. L'evolució d'ambdós paràmetres va ser similar a la que té lloc en l'embotit tradicional, és a dir, es va observar un increment en la concentració d'àcids grassos lliures i una lleugera variació en el recompte dels microorganismes lipolítics al llarg del temps de maduració. El procés lipolític només es va veure afectat en addicionar elevat contingut en fibra (<9%).

La humitat, activitat d'aigua i els paràmetres texturals, van anar els més afectats per l'addició de concentrat de fibra. Un increment en el contingut de fibra alimentària a la sobrassada va provocar una disminució en el contingut d'humitat i en l'activitat d'aigua del producte, així com un augment de la duresa i del treball de compressió. En conseqüència, l'acceptació sensorial de les sobrassades amb elevat contingut en fibra (6-12%) es va veure disminuïda.

Addicionalment, es va estudiar l'efecte de l'addició de fibra sobre les corbes d'assecat de sobrassada, observant-se que el contingut en fibra va afectar tant la humitat inicial com a la velocitat d'assecat. Es va proposar un model difusiu per representar les corbes d'assecat, considerant la resistència externa a la transferència de matèria. La difusivitat efectiva va presentar una dependència exponencial amb el contingut en fibra variant des de $0.99 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (0% de fibra alimentària) fins a $2.08 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (12% fibra alimentària). Es va identificar el valor del coeficient de transferència de matèria (k_{cp}), el qual va ser constant i independent del contingut en fibra. El model proposat va permetre l'adequada simulació de les corba d'assecat ($ERM=0.5 \pm 0.1\%$).

Finalment, amb l'objectiu de maximitzar el contingut en fibra en la formulació de sobrassada amb les característiques del producte tradicional, es va establir una metodologia de simulació i optimització mitjançant l'ús de xarxes neuronals artificials. Es va dissenyar una xarxa neuronal artificial que va permetre modelitzar adequadament ($ERM \leq 3.35\%$) l'evolució dels paràmetres

fisicoquímics i texturals representatius del procés d'assecat-maduració. Posteriorment, es va resoldre el problema d'optimització usant la RNA dissenyada, obtenint-se 4.9% com a valor òptim de concentrat de fibra alimentària de pastanaga per ser addicionada a la sobrassada.

La metodologia desenvolupada s'ha aplicat amb èxit al disseny d'un embotit cru curat (sobrassada) enriquit amb un concentrat de fibra alimentària. D'aquesta manera, el present estudi pot contribuir a l'estudi d'altres processos i el disseny de nous productes alimentaris.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los consumidores han mostrado claras preferencias por aquellos alimentos que son beneficiosos para su salud y que perciben como naturales; entre ellos destacan los “alimentos funcionales”, que permiten satisfacer las necesidades nutritivas y al mismo tiempo proporcionan beneficios fisiológicos (Tavarini et al., 2008).

La idea de utilizar los alimentos con el fin de mejorar la salud surgió en Japón a mediados de la década de los 80; el incremento de la esperanza de vida de la población y el consiguiente aumento del gasto sanitario, indujeron al gobierno nipón a desarrollar nuevos productos alimentarios para garantizar la salud y la calidad de vida. Fue en este país donde se acuñó el término de alimento funcional, en inglés *Foods for Special Health Use* (FOSHU).

Las administraciones de los diferentes países han jugado un papel decisivo en la implantación y éxito de los alimentos funcionales. En Estados Unidos la *Food and Drug Administration* (FDA) estableció un marco normativo aplicable a estos nuevos alimentos que ha propiciado que el 40% de la población haya incorporado a su dieta alimentos funcionales. Asimismo en Canadá, Australia y Nueva Zelanda los alimentos funcionales también han logrado posicionarse con éxito en el mercado.

A pesar de que en el año 1999 el *ILSI Europe*, en un documento de consenso (FUFOSE: FUncional FOod Science in Europe), publicó la definición más aceptada por la comunidad científica de *Alimento Funcional* (Diplock et al., 1999), se ha tenido que esperar hasta diciembre de 2006 para que la Comunidad Europea contara con un marco legal relativo a las declaraciones nutricionales y de propiedades saludables en dichos alimentos (*Reglamento (CE) número 1924/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 2006*).

FUFOSE define los alimentos funcionales como aquellos que contienen algún nutriente o sustancia (ingrediente funcional) que además de nutrir, presenta un efecto beneficioso para la salud; además, deben cumplir una serie de requisitos:

- No han de tener formato de comprimido, cápsula, o suplemento alimentario.
- Deben consumirse como parte de una dieta normal.
- Sus efectos han de ser demostrables en las cantidades recomendadas para su consumo y deben estar avalados científicamente.
- Deben mejorar la salud y el bienestar y/o reducir el riesgo de enfermedad (no prevenir).

1.1. ALIMENTOS FUNCIONALES

Un ingrediente funcional se define como un “ingrediente alimentario capaz de afectar a las funciones fisiológicas del cuerpo, a fin de obtener efectos positivos que pueden, a su debido tiempo, justificar las alegaciones de propiedades saludables” (Krugera y Mann, 2003). Los ingredientes funcionales o fitonutrientes pueden clasificarse en función de la protección biológica que ejercen y en virtud de sus características físicas y químicas.

Los probióticos son ingredientes que al ingerirlos ejercen un efecto beneficioso en el organismo al instaurarse en la flora intestinal. La FAO y la OMS definieron a los probióticos como: “microorganismos viables que al ser administrados en dosis adecuadas, confieren un beneficio de salud al receptor o huésped”. Se encuentran sobre todo en los productos lácteos fermentados, aunque últimamente y debido al progreso de la tecnología alimentaria también se encuentran en carnes y vegetales fermentados (Marafon et al., 2011).

La definición de prebiótico fue propuesta por Gibson y Roberfroid en 1995, quienes aplicaron este término a los ingredientes no digeribles de la comida que promueven selectivamente el crecimiento y la actividad de un número limitado de especies bacterianas beneficiosas para la salud. Las principales actividades biológicas de estos compuestos radican en que mejoran el tránsito intestinal, retienen y absorben minerales, y además previenen el cáncer. Entre los prebióticos se encuentran diferentes tipos de fibra alimentaria: soluble,

lignina, oligosacáridos no digeribles, entre otros (Guergoletto et al., 2010; Rodríguez-Cabezas et al., 2010; Vergara et al., 2010).

El término simbiótico se utiliza cuando un producto contiene ingredientes probióticos y prebióticos simultáneamente. Debido a que la palabra alude al sinergismo, este término debería reservarse para productos en los cuales los componentes prebióticos selectivamente favorecen a los componentes probióticos que integran el simbiótico. Roberfroid (2000) sugirió que los prebióticos pueden aumentar la supervivencia de las bacterias probióticas durante el paso a través del tracto gastrointestinal. También se observó que ciertas fibras alimentarias protegen a los probióticos durante la liofilización (Saarela et al., 2006) o el almacenamiento (Sendra et al., 2008; Guergoletto et al., 2010). En los últimos años se han desarrollado con éxito una gran variedad de alimentos simbióticos: queso *petit-suisse* enriquecido en fibra (inulina, oligofruktosa y/o oligosacáridos) (Cardarelli et al., 2008), yogurt bebible de tipo simbiótico (fructooligosacárido y *Lactobacillus acidophilus*) (Gonzalez et al., 2011), manzanas troceadas frescas con bacterias *Lactobacillus rhamnosus* GG (Röble et al., 2010), entre otros.

1.1.1. La fibra alimentaria como ingrediente funcional

Uno de los prebióticos más estudiados es la fibra alimentaria, también llamada fibra dietética o simplemente fibra. La fibra (figura 1.1) no es un compuesto químico simple y bien definido, sino una combinación de sustancias químicas tales como celulosa, hemicelulosa, lignina, etc. Desde un punto de vista analítico, el término fibra alimentaria se refiere principalmente a los polisacáridos, excluyendo el almidón, y a la lignina presente en la dieta.

En una primera clasificación, la fibra alimentaria, puede dividirse en dos grupos principales en función de sus propiedades químicas y de sus efectos en el organismo. Estos dos tipos son: la fibra insoluble y la fibra soluble. La fibra insoluble está constituida principalmente por celulosa, la mayor parte de hemicelulosas y la lignina. Este tipo de fibra predomina en los cereales como el trigo y el maíz. La fibra soluble está formada por pectinas, gomas, mucílagos y

algunas hemicelulosas. Este tipo de fibra se encuentra fundamentalmente en frutas y hortalizas, y en mucha menor proporción en cereales.

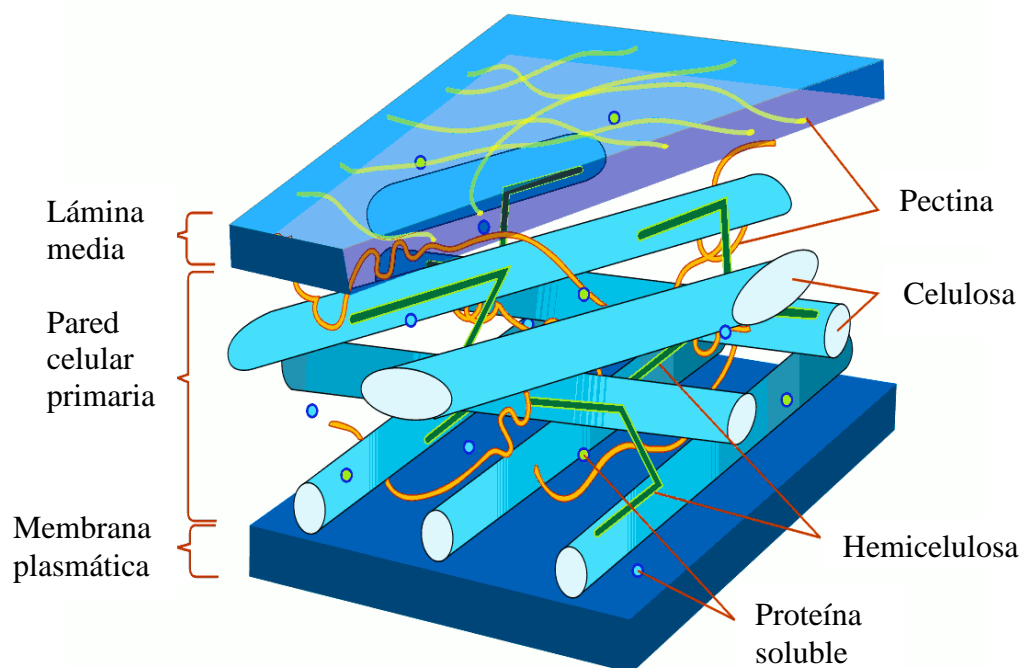


Figura 1.1. Esquema representativo de la estructura de la fibra alimentaria.

Saura-Calixto (1998) definió el concepto de *fibra antioxidante*, refiriéndose a las materias primas con un elevado porcentaje de fibra alimentaria y cantidades apreciables de antioxidantes naturales asociados a la matriz de la fibra. Recientemente se ha incrementado el interés por el uso de fibra alimentaria procedente de las frutas y verduras como ingrediente funcional. Esto se debe, en parte, a que presentan mejor balance de fibra soluble/fibra insoluble que la fibra alimentaria procedente de cereales (Garau et al., 2006). Pero también, debido a que la fibra procedente de frutas y verduras puede considerarse *fibra antioxidante* ya que, dependiendo de su composición, llevan asociadas componentes bioactivos como flavonoides, carotenoides, polifenoles, ácido fólico, entre otros, los cuales incrementan su valor nutricional (Mestry et al., 2011; Elleuch et al., 2011).

Las propiedades relativas a la hidratación de la fibra alimentaria tienen un gran interés tecnológico y nutricional. El agua juega un papel fundamental en la plasticidad y la fisiología de la pared celular. Los parámetros más significativos

relativos al proceso de hidratación son el hinchamiento, la capacidad de retención de agua, y la solubilidad (Sánchez-Alonso et al., 2007). Estas propiedades son determinantes en la regulación del flujo digestivo, la disponibilidad de nutrientes, la viscosidad y la mezcla del bolo alimenticio (Gaserod, 2007; Mann y Cummings, 2009; Lai et al., 2011). También determinan el comportamiento de la fibra alimentaria una vez incorporada a sistemas alimentarios estandarizados.

El hinchamiento se define como el volumen de una cantidad determinada de fibra seca cuando alcanza el equilibrio con un exceso de disolvente en el que ha sido suspendida (Raghavendra et al., 2004). En la bibliografía se han propuesto valores que van desde los 4 ml/g fibra en cereales, a valores entre 30-40 ml/g fibra en frutas y hortalizas (Elleuch et al., 2011).

La capacidad de retención de agua es la cantidad de agua que puede retener la fibra después de aplicarle una fuerza externa normalmente consistente en un proceso de centrifugación. Esta propiedad varía según el tipo de fibra ya que la capacidad de retención de agua es mayor en la fibra de frutas y verduras (7.3 y 20.3 g/g fibra) y menor en las fibras procedentes de cereales (2.8 y 7.5 g/g fibra) (Elleuch et al., 2011).

La solubilidad está íntimamente relacionada con el hinchamiento. La fibra dietética se clasifica como soluble o insoluble, basándose en si forman una solución cuando se mezcla (soluble), o no (insoluble) con agua. La estructura de las macromoléculas juega un papel fundamental a la hora de determinar la solubilidad de la fibra y por tanto, también su funcionalidad tecnológica y efectos fisiológicos (Jiménez-Escrig et al., 2000).

La capacidad de retención de lípidos es la propiedad que presenta la fibra de absorber lípidos, después de su suspensión en aceite durante un determinado período de tiempo y posterior centrifugación. La capacidad de retención de lípidos depende de las características particulares de cada tipo de fibra, Elleuch et al. (2011) recopilaron en su trabajo de revisión valores comprendidos entre 1.0 y 11.3 g/g fibra para diferentes tipos de fibra. Caprez et al. (1986) determinaron que la capacidad de retención de lípidos del salvado estaba relacionada

principalmente con las propiedades superficiales de las partículas que lo constituyen. Fleury et al. (1991) propusieron que la capacidad de retención de lípidos de fibras procedentes de algas estaba relacionada con la densidad de carga en general y al carácter hidrofóbico de los constituyentes. Sangnark y Noomhorm (2003) determinaron que la capacidad de retención de lípidos de la fibra alimentaria obtenida del bagazo de caña azucarera incrementa al tratarla con peróxido de hidrógeno alcalino, atribuyendo este comportamiento a la destrucción de la lignina.

La obtención de concentrados de fibra de frutas o verduras o de subproductos de la industria alimentaria se realiza frecuentemente mediante secado convectivo. Dependiendo de la materia prima se puede llegar a obtener concentraciones en fibra comprendidas entre 28-90% ss. En la bibliografía se han descrito concentrados de fibra de mango (Vergara-Valencia et al., 2007), de calabaza (de Escalada Pla et al., 2007), de subproductos de elaboración de zumos (Figuerola et al., 2005), y de espárrago (Fuentes-Alventosa et al., 2009), entre otros. En los estudios citados se evaluaron las características físico-químicas y funcionales de la fibra obtenida, pero no se ha analizado el efecto de la temperatura de secado sobre las mismas (se propone el secado a unos 50-60 °C).

1.1.2. Productos cárnicos funcionales

Los productos cárnicos tradicionales presentan, en general, un elevado contenido de grasas. Por este motivo, gran parte del diseño de alimentos funcionales dentro de este sector se ha enfocado a la reducción del contenido calórico mediante su enriquecimiento en fibra alimentaria. Mansour y Khalil (1997) desarrollaron hamburguesas enriquecidas en fibra de trigo (hasta 15%) y Aleson-Carbonell et al. (2005) en albedo de limón (hasta 7.5%), y Bengtsson et al. (2011) desarrollaron salchichas enriquecidas con 8.4% en pulpa de patata, obteniendo en todos los casos productos con características sensoriales similares a los tradicionales.

El diseño de embutidos crudos curados bajos en grasa presenta dificultades adicionales, debido principalmente al importante papel que juega

este compuesto en su textura, jugosidad y sabor; además, estos alimentos requieren de una serie de transformaciones bioquímicas que tienen lugar a lo largo de la etapa de secado-maduración. Las características finales del producto tales como su aroma, sabor, textura, color y estabilidad, serán el resultado del correcto desarrollo de estas transformaciones (Muguerza et al., 2004; Olivares et al., 2011).

Diferentes autores han estudiado la incorporación de fibra alimentaria a la formulación de embutidos crudos curados obteniendo productos con características fisicoquímicas y sensoriales similares al tradicional. Por ejemplo, García et al. (2002) desarrollaron un embutido crudo curado (madurado durante 21 días) con un 35% menos de contenido calórico que el tradicional mediante la reducción de parte de la grasa (25 y 40%) y la adición de fibra alimentaria (1.5 y 3%) de cereales y frutas, determinando que los cambios en la textura son los principales responsables de la pérdida de calidad sensorial del embutido; Aleson-Carbonell et al. (2004) elaboraron longaniza de Pascua (5 días de maduración) enriquecida con un 10% de fibra de albedo de limón, indicando que la incorporación de fibra mejora la calidad del embutido al disminuir los niveles de nitritos residuales; Fernández-López et al. (2008) elaboraron salchichón (madurado durante 30 días) enriquecido con concentrado de fibra alimentaria de naranja y determinaron que la incorporación de hasta un 2% de concentrado de fibra de naranja como ingrediente funcional disminuye los niveles de nitrito residual, estabiliza el color y evita el ranciamiento; Yalınkılıç et al. (2011) observaron que la adición de un 4% de concentrado de fibra de naranja en un embutido tradicional de Turquía (sucuk) afecta al pH y al crecimiento microbiano, disminuyendo los niveles de nitrito residual.

En conclusión, el diseño de embutidos crudos curados enriquecidos en fibra alimentaria permite mejoras en ciertos aspectos relacionados con el control del proceso de maduración y la reducción del contenido calórico; sin embargo la aceptación del producto depende de sus características sensoriales, siendo este aspecto uno de los factores limitantes de la cantidad de fibra alimentaria que se puede incorporar en su formulación.

1.2. SECADO

El secado es uno de los métodos de conservación de alimentos más antiguo, y uno de los más importantes en la industria de procesado de alimentos. El secado convectivo mediante una corriente de aire caliente es el método más utilizado. Consiste en la transferencia de energía desde el seno del aire al producto para lograr la evaporación del agua reduciendo el contenido de humedad hasta niveles adecuados (Clemente et al., 2011).

En el diseño de un proceso de secado no solo es importante tener en cuenta la transferencia de materia y de energía, sino también considerar otros factores, como son los atributos de calidad esperados para el producto obtenido y el uso que se dará al producto seco (Lewicki, 2006). Ambos están interrelacionados ya que en muchas ocasiones la forma en que el producto será utilizado vendrá definido por sus atributos de calidad.

1.2.1. Mecanismos

Los principios básicos de los fenómenos de transporte se han utilizado tradicionalmente para resolver los balances de materia, energía y de cantidad de movimiento en distintos entornos, que pueden ir desde un microorganismo a una planta industrial completa, pasando por unidades concretas de equipos.

En el proceso de secado por aire caliente se manifiestan, principalmente, los siguientes fenómenos de transporte (Barati y Esfahani, 2011):

- Transferencia de energía desde el aire de secado hasta el sólido. Se evapora el agua superficial y se calienta el sólido.
- Transferencia de materia desde el interior del sólido hasta la superficie del mismo, y desde la superficie del sólido, en forma de vapor hasta el seno del gas.
- Transferencia de cantidad de movimiento como consecuencia de los gradientes de velocidad que se establecen al circular el aire alrededor de las partículas de sólido.

En general, los factores que rigen la velocidad del transporte de materia condicionan la velocidad global de secado, que viene determinada por las siguientes etapas:

- En primer lugar, la eliminación del agua de la superficie del material. La velocidad de este proceso depende de las características del aire de secado (temperatura, presión, humedad relativa y velocidad de flujo) y del sólido (geometría y tamaño).
- Por otro lado, el movimiento del agua en el interior del sólido. La velocidad de transferencia de materia es función de la naturaleza del producto, de la temperatura y de su contenido de humedad.

1.2.2. Resistencia al transporte de materia

En el proceso de secado tiene lugar el transporte de materia entre dos fases. Cuando el sistema está constituido por una fase sólida y una fluida se suele denominar fase interna a la sólida y fase externa a la fluida. Se denomina interfase a la superficie intermedia entre las dos fases, sólida y fluida.

Al representar el perfil de concentración (figura 1.2) se suele obtener una discontinuidad en la interfase, debido a que las condiciones de equilibrio no implican, necesariamente, una coincidencia entre las concentraciones de ambas fases.

En esta situación, tiene lugar una transferencia de materia en el sentido de anular las diferencias de potencial químico y se mantendrá hasta que éstas desaparezcan. En este momento se establece el equilibrio termodinámico (Ratti, 2009).

La concentración de agua en un sólido se suele expresar como contenido de humedad (W) (kg/kg ss), mientras que en un gas se expresa generalmente como presión parcial o concentración. En la interfase la concentración en la superficie del sólido (W_s) y en el aire (ϕ_s) que está en contacto con él, corresponde a concentraciones en fases diferentes con potenciales químicos iguales.

Por lo tanto, la transferencia de agua que se produce entre las dos fases puede entenderse como consecuencia de dos transportes uno externo y otro interno y puede estar gobernada por una resistencia localizada en la fase externa o en la fase interna, o en ambas.

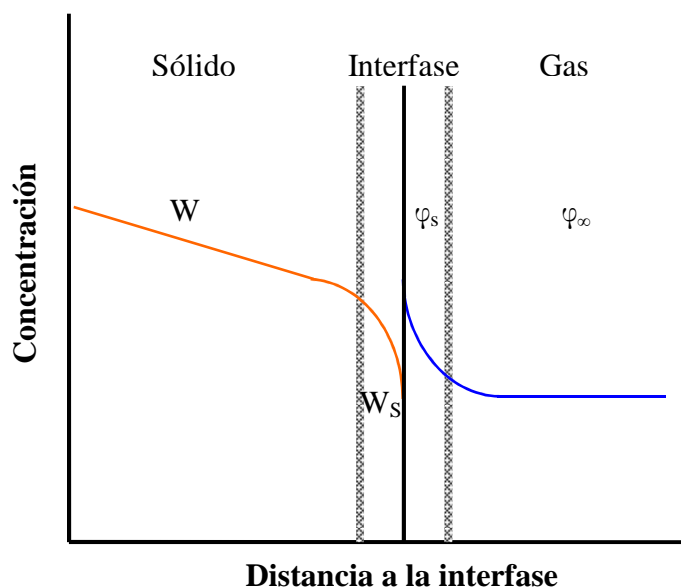


Figura 1.2. Transferencia de materia entre dos fases. Concepto de doble resistencia.

La resistencia global a la transferencia de materia entre las dos fases es, por tanto, el resultado de dos resistencias en serie, propias de cada una de las fases. Es una suposición común, el considerar la resistencia ofrecida por la interfase como despreciable. La importancia relativa de cada una de estas dos resistencias, interna y externa, afecta al proceso global de transferencia de materia.

Sin embargo, si alguna de las dos resistencias es considerablemente mayor que la otra, entonces, se suele considerar que la resistencia global está limitada por esta mayor resistencia, y por tanto, el análisis del proceso se puede realizar asumiendo la simplificación de despreciar la resistencia de menor peso, y considerar únicamente la de mayor peso (Clemente et al., 2011).

1.2.2.1. Transferencia interna

La transferencia de materia desde el interior del sólido hasta su superficie es un proceso complejo que puede tener lugar mediante diferentes mecanismos,

simultáneos o no, pudiendo variar o no durante el proceso. La contribución de estos mecanismos genera el flujo total de materia.

El análisis de los resultados experimentales respecto a la transferencia de materia interna durante el secado, en general, se aborda mediante la Ley de Fick que considera que el transporte de agua en el interior del sólido tiene lugar por un mecanismo difusivo, siendo el coeficiente de difusión (D_{ef}) un parámetro efectivo, resultado de todas las aportaciones al transporte de agua que tienen lugar durante el proceso (Amami et al., 2008; Castell-Palou et al., 2011).

Por lo tanto, la ley de Fick considerando un coeficiente de difusión efectivo puede escribirse según la ecuación 1.1.

$$J = -D_{ef} \rho_{ss} \frac{\partial W_1}{\partial x} \quad [1.1]$$

Siendo J la densidad de flujo de materia.

En general, la difusividad efectiva varía con la temperatura, y en algunos casos, también se observa dependencia con el contenido de humedad local, con un efecto significativo a bajas concentraciones de agua. Asimismo, la presencia de grasa en el alimento, la presión y la compresión mecánica pueden afectar significativamente a esta propiedad (Janjai et al., 2010).

1.2.2.2. *Transferencia externa*

Es la transferencia que tiene lugar desde la superficie de la fase sólida hasta el fluido en contacto con ella, es decir, desde la superficie del producto que se deshidrata hasta el aire que le rodea. Se trata de un transporte de tipo convectivo y el flujo de materia desde la superficie puede expresarse según la ecuación 1.2.

$$J = k_{cp} (\varphi_s - \varphi_\infty) \quad [1.2]$$

Siendo k_{cp} el coeficiente de transferencia de materia, φ_s la concentración de agua en la superficie del sólido y φ_∞ la concentración de agua en el fluido.

El coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}) es un parámetro que depende de la velocidad, dirección y propiedades del fluido, así como de la geometría del sistema y su estimación no es sencilla. Habitualmente se lleva a cabo mediante algunas de las correlaciones empíricas disponibles en la bibliografía, o bien, se identifica a partir de los resultados experimentales (Bon et al., 2007).

1.2.3. Curva de secado

Se denomina curva de secado a la relación entre el contenido de humedad media del material sólido (W) y el tiempo de secado (tiempo durante el cual, el sólido se mantiene en contacto con una corriente de aire de velocidad, temperatura y humedad relativa determinadas) (Giner, 2009). El contenido de humedad (W) se suele expresar en base seca, como la relación entre la cantidad de agua en la muestra con respecto a la cantidad de sólido seco.

Las curvas de secado se ven afectadas por las condiciones del medio y por la estructura química y física del alimento.

1.2.4. Períodos de secado

Durante el secado convectivo de productos alimentarios se pueden distinguir básicamente tres períodos (Giner, 2009) en función de la velocidad de transferencia de materia (figura 1.3).

- **Período de inducción o de velocidad de secado creciente (A).** Es el período notablemente más corto y en muchos casos no se detecta. Durante este tiempo, el producto se empieza a calentar lo que conlleva un incremento de la temperatura de la interfase y de la velocidad de evaporación del agua de la superficie del producto. En definitiva, el sólido se adapta a las condiciones de operación.
- **Período de velocidad de secado constante (B).** Durante este período, el movimiento de agua dentro del sólido es lo bastante rápido como para mantener saturada la superficie. La velocidad de secado estará controlada por la evaporación del agua y su transferencia desde la superficie saturada

del material hasta el medio que lo rodea. El mecanismo de pérdida de agua es independiente de la naturaleza del producto y equivale a la evaporación del agua desde una superficie libre. La resistencia a la transferencia de calor o materia está localizada en la fase fluida. La velocidad del proceso será constante, si las condiciones de secado permanecen constantes. El período de velocidad de secado constante se prolonga hasta que el contenido de humedad del sólido desciende por debajo de un valor denominado humedad crítica. En la mayoría de los alimentos, los valores de humedad crítica están muy próximos a los valores del contenido de humedad inicial, de manera que el período de velocidad de secado constante es muy corto y en muchas ocasiones prácticamente inexistente.

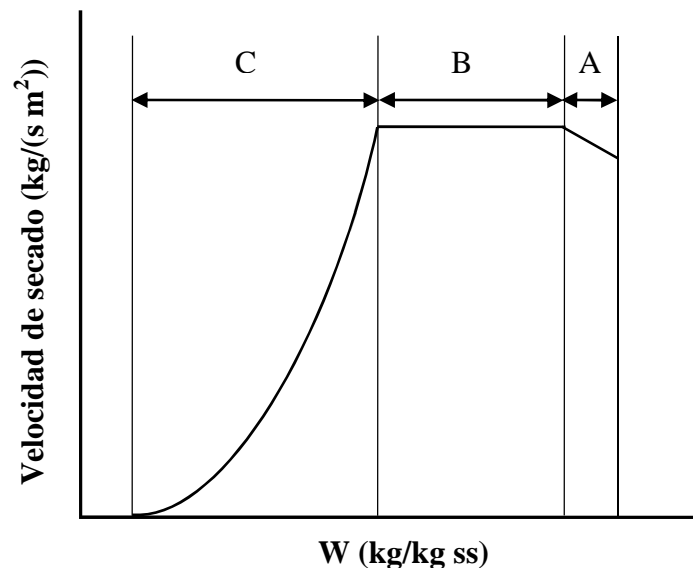


Figura 1.3. Variación de la velocidad de secado en función del contenido de humedad del sólido.

- **Período de velocidad de secado decreciente (C).** La velocidad de secado empieza a disminuir una vez que la superficie del sólido deja de estar saturada, es decir, aparecen zonas secas. La velocidad de secado transcurrirá a la misma velocidad que en el período de velocidad constante en las zonas saturadas y disminuirá en las zonas secas, con lo que la velocidad de secado global disminuirá. A medida que transcurre el proceso de secado, la fracción de superficie saturada disminuye, llegando

un momento en que toda la superficie del sólido deja de estar saturada. Durante esta etapa, la influencia de las propiedades de la fase externa en la velocidad de secado va disminuyendo, de manera que la importancia del movimiento del agua en el interior del sólido como factor limitante del proceso va en aumento y la estructura del sólido va cambiando, con lo que pueden apreciarse diferentes comportamientos (figura 1.3).

1.2.5. Factores que afectan al secado

El proceso de secado viene condicionado, en mayor o menor medida, por diferentes factores, que se pueden agrupar en dos categorías, los dependientes de la materia prima y los dependientes de las condiciones de operación.

- **Factores dependientes de la materia prima:** las propiedades intrínsecas de la materia prima pueden condicionar de forma notable la velocidad de secado, ya que la composición y estructura interna del producto ofrece más o menos resistencia al paso de agua por su interior. En el caso de alimentos de origen vegetal, entre los parámetros más relevantes destaca la porosidad (Djendoubi Mrad et al., 2011), el grado de madurez (Femenia et al., 2009) que determinará la densidad y microestructura del material, los pretratamientos (Hiranvarachat et al., 2011), e incluso la zona de cultivo, variedad y año de cosecha.
- **Factores dependientes de las condiciones de operación:** se puede destacar la temperatura y velocidad del aire de secado (Ahmed et al., 2010), además de la temperatura y humedad ambiente y la densidad de carga en el secadero.
 - Un aumento de la temperatura de secado conlleva, en general un incremento de la velocidad (Berruti et al., 2009).
 - La velocidad del aire puede determinar si la velocidad de secado está controlada por la resistencia a la transferencia de agua interna o externa, o por ambas (May y Perré, 2002).

- La humedad relativa del aire condiciona tanto el gradiente de concentración entre el aire y el sólido como la humedad de equilibrio del sólido (Barati y Esfahani, 2011).
- Para cada equipo, a partir de una determinada densidad de carga, cuanto mayor es la densidad de carga del secadero, menor es la velocidad de deshidratación del producto (Miranda et al., 2009).

1.2.6. Contracción de volumen

Uno de los cambios físicos que los alimentos experimentan durante el secado es la reducción de su volumen. La pérdida de agua y las altas temperaturas a las que son sometidos generan tensión en su estructura celular dando lugar a un cambio en la forma y a una disminución de su longitud nominal. La contracción del volumen que experimentan los alimentos tiene consecuencias negativas sobre su calidad tales como incremento de la dureza y roturas en la superficie que causan, en la mayoría de los casos, una impresión negativa en el consumidor. Sin embargo en algunos productos deshidratados este efecto de encogimiento les confiere el aspecto tradicional que demanda el consumidor, como por ejemplo, en pasas, ciruelas secas, orejones y dátiles (Mayor y Sereno, 2004).

1.2.7. Relación humedad-actividad de agua

1.2.7.1. Concepto de actividad de agua

El agua es el componente principal de la mayoría de los alimentos. Muchos de los fenómenos fisicoquímicos y microbiológicos que se producen en los alimentos están controlados por su grado de disponibilidad. La manera habitual de determinar el grado de disponibilidad del agua es a través de la medida de la actividad del agua (Le Page et al., 2010).

Se define la actividad de cualquier componente químico (i) como el cociente entre la fugacidad en estado gaseoso (f_i) y su fugacidad de referencia (f_i^0) (ecuación 1.3)

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad [1.3]$$

En el caso de los gases ideales, la actividad de agua puede expresarse como la relación entre la presión de vapor en la superficie del sólido (P_v) y la presión de vapor del agua pura (P_v^0) a la temperatura del sólido (ecuación 1.4).

$$a_w = \frac{P_v}{P_v^0} \quad [1.4]$$

La presión que ejerce el agua contenida en el sólido sobre la interfase sólido-gas depende de la naturaleza del producto, del contenido de humedad y de la temperatura. Cuando un alimento está en equilibrio con el ambiente que le rodea, tanto su temperatura como la presión de vapor en su superficie coinciden respectivamente con las del ambiente. Así, en el equilibrio, la actividad del agua del alimento es igual a la humedad relativa de equilibrio del sistema alimento-aire.

1.2.7.2. Isotermas de sorción

Para cada alimento existe una relación característica a una temperatura determinada, entre el contenido de humedad del producto y su actividad de agua cuando se alcanza el equilibrio termodinámico en el sistema (García-Pérez et al., 2008). La representación gráfica de esa relación en un determinado intervalo de actividad de agua y humedad se denomina isoterma de equilibrio o de sorción.

Brunauer et al. (1940) establecieron una clasificación de las isotermas en cinco tipos generales, los cuales se muestran en la figura 1.4. La isoterma tipo I corresponde normalmente a fenómenos de quimiosorción; las isotermas tipo II y III son las más frecuentes en alimentos no porosos, y las tipo IV y V corresponden a isotermas de productos porosos, en los que la meseta de las curvas está asociada a la saturación capilar.

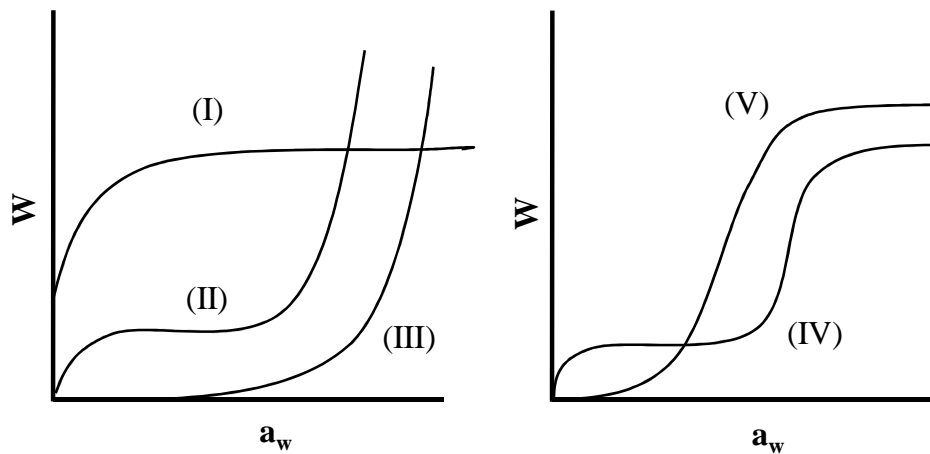


Figura 1.4. Tipo de isoterma según la clasificación propuesta por Brunauer et al. (1940).

Los datos de sorción son útiles para el control de los procesos de secado. A partir de éstos, se puede conocer la humedad máxima de un producto deshidratado para asegurar su estabilidad durante el almacenamiento. También se utilizan para determinar la humedad del producto en equilibrio con el aire de secado.

Existen dos tipos de isothermas, dependiendo de la metodología usada para su determinación:

- **Isotermas de adsorción:** Se obtienen colocando materiales secos en atmósferas de humedad relativa superior a su actividad de agua, de forma que el sólido adsorberá agua hasta alcanzar el equilibrio.
- **Isotermas de desorción:** En este caso, se parte de sólidos húmedos que pierden agua al ponerlos en contacto con atmósferas de humedad relativa inferior a su actividad de agua. El producto desorberá agua hasta llegar al equilibrio.

Generalmente, las isothermas de adsorción y desorción de un alimento a una temperatura determinada no coinciden. Este efecto, se denomina histéresis y es más acusado en la zona intermedia de la isoterma (figura 1.5). Diversas teorías han tratado de explicar este comportamiento, la mayor parte de ellas coinciden en

que el proceso de sorción presenta una cierta irreversibilidad, representando la isoterma de desorción un equilibrio metaestable.

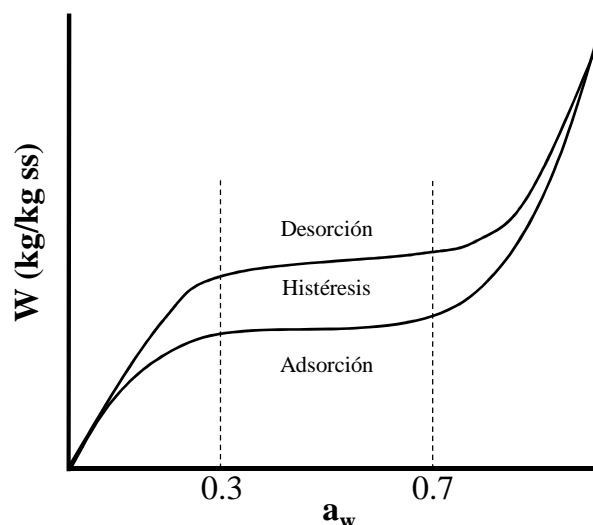


Figura 1.5. Isoterma de equilibrio (adsorción y desorción). Histéresis.

El uso de uno u otro tipo de isoterma dependerá de los objetivos pretendidos. Así, por ejemplo, cuando el objeto de determinar la isoterma de equilibrio es estudiar el secado del producto, se suele utilizar la isoterma de desorción; mientras que la de adsorción queda relegada al análisis de procesos de rehidratación o almacenamiento.

En general se asume que las isotermas representan las interacciones agua-alimento y suelen identificarse tres zonas:

- **Zona de actividad de agua baja ($a_w < 0.3$).** Las moléculas de agua están fuertemente retenidas y su movilidad es prácticamente nula. Corresponde a la adsorción de agua en la monocapa. Representa una fracción de agua que es muy difícil de eliminar del sólido y que no está disponible para facilitar las reacciones.
- **Zona de actividad de agua intermedia ($0.3 < a_w < 0.7$).** Corresponde a la adsorción de sucesivas capas de moléculas de agua (multicapas) sobre la monocapa. Las fuerzas de interacción entre moléculas de agua y el sólido en las multicapas son intermedias entre las existentes en la monocapa y el agua libre.

- **Zona de actividad de agua alta ($a_w > 0.7$).** A medida que aumenta el contenido de humedad disminuye la interacción de las moléculas con la matriz sólida. Así, el agua presente se puede considerar como prácticamente libre. En esta zona la pendiente de la isoterma es muy grande ya que los cambios de contenido de humedad no influyen prácticamente en la actividad de agua. Corresponde a la condensación de agua en los poros del material y a la disolución del material soluble presente.

La obtención de las isotermas de sorción se realiza utilizando higrómetros de punto de rocío o eléctricos. Estos equipos determinan de forma experimental la actividad de agua del alimento coincidente con la humedad relativa de la cámara de medida donde se introducen las muestras. La relación volumen de la cámara/volumen de muestra es muy pequeña de modo que la humedad relativa inicial del ambiente no distorsiona la medida experimental. La determinación debe realizarse a temperatura constante.

1.2.8. Efecto del proceso de secado sobre la degradación de biocompuestos

Durante el proceso de secado, los alimentos pueden experimentar cambios físicos, químicos, estructurales y organolépticos los cuales pueden causar pérdidas de calidad (Di Scala et al., 2008). La degradación de biocompuestos durante el secado, depende de las características de cada alimento, y de la técnica y condiciones de secado utilizadas.

Durante los últimos 10 años ha aumentado el interés por los compuestos antioxidantes, hecho que queda claramente reflejado en el creciente número de publicaciones científicas sobre este tema. Los principales biocompuestos de frutas y hortalizas que presentan capacidad antioxidante son la vitamina C, vitamina E, β -carotenos y los polifenoles (Acevedo et al., 2004; García Herrera et al., 2010). Los carotenoides son los pigmentos responsables del color característico amarillo-rojizo de diferentes frutas y vegetales, como la zanahoria. También están presentes en vegetales de color verde, pero su pigmentación se ve enmascarada por la presencia de la clorofila. Entre los diferentes carotenoides, el

más importante es el β -caroteno debido a su actividad pro-vitamina A, que se utiliza como parámetro indicador de la calidad nutricional en las frutas y verduras que lo contienen (Nicolle et al., 2004). Debido a su abundancia y presencia en una gran variedad de alimentos (frutas, verduras, cereales, chocolate, legumbres secas y bebidas de origen vegetal, tales como zumos de frutas, té, café y vino tinto) los compuestos fenólicos son los principales responsables de la actividad antioxidante de los extractos vegetales (Sulaiman et al., 2011).

La determinación del contenido en cada uno de sus biocompuestos no permite conocer la actividad antioxidante del alimento. Por este motivo, durante los últimos años se han diseñado un conjunto de metodologías para la determinación de la actividad antioxidante en un alimento, evaluando de manera conjunta la contribución de los diferentes constituyentes que presentan esta actividad. Entre ellos se encuentra el método de CUPRAC que se basa en la reducción del Cu^{2+} a Cu^+ por acción de los diferentes compuestos antioxidantes. Este método presenta una serie de ventajas: es rápido, estable, selectivo, y adecuado para una gran variedad de antioxidantes independientemente de sus características químicas o de solubilidad (Gülçin, 2011).

En la bibliografía se presentan numerosos artículos orientados a la obtención de frutas y/o hortalizas deshidratadas ricas en biocompuestos analizando el efecto del procesado sobre su degradación. Goula y Adamopoulos (2005) observaron pérdidas de licopeno de entre el 8.1% y el 20.9% del contenido inicial, durante el secado mediante pulverización de pulpa de tomate a 110 y 140 °C y velocidades de aire comprendidas entre 17.5 y 22.7 m³/h. Djendoubi Mrad et al. (2011) evaluaron la degradación de polifenoles y de vitamina C durante el secado convectivo de pera a diferentes temperaturas (entre 30 y 70 °C), observando las mayores pérdidas de vitamina C (70% del contenido inicial) al secar a 70 °C, mientras que las pérdidas de polifenoles fueron máximas al secar a 30 °C (30% del contenido inicial).

1.3. SOBRASADA DE MALLORCA

La sobrasada de Mallorca es un producto cárnico crudo curado, elaborado con carne seleccionada de cerdo, picada, condimentada con sal, pimentón y otras especias, embutido en tripa natural o artificial y sometido a un proceso de maduración y secado (Código Alimentario Español, 1967).

La primera referencia histórica del nombre de sobrasada la encontramos en un documento datado en el 1403 procedente de Sicilia, donde se describe un envío de alimentos y, entre los que se cita explícitamente a la sobrasada. Este hecho podría situar en Italia su origen; aunque sin ninguna duda podemos afirmar que, aquel embutido del cual heredó el nombre, poco tiene que ver el actual, ya que hasta la llegada del pimentón desde tierras americanas, no adquirió las características actuales.

A finales de 1993, el Gobierno de las *Illes Balears* reconoció la Denominación Específica Sobrassada de Mallorca (*Decreto 136/93, de 16 de diciembre (BOIB núm.157 de 28.12.93)*) y, a principios del 1996, la Unión Europea protegió la denominación Sobrassada de Mallorca con la denominación de calidad: Indicación Geográfica Protegida (IGP), que extiende la protección concedida inicialmente en España, al conjunto del territorio de la Unión Europea (*Reglamento (CE) n° 1107/96 de la Comisión de 12 de junio de 1996, artículo 17 del Reglamento (CEE) n° 2081/92 del Consejo*).

La Indicación Geográfica Protegida Sobrassada de Mallorca ampara dos tipos de sobrasada:



Sobrassada de Mallorca: elaborada con carne de cerdo.



Sobrassada de Mallorca de Cerdo Negro: elaborada exclusivamente con carne de cerdo negro mallorquín y embutida en tripa natural. Los cerdos son criados y alimentados en la isla de Mallorca de acuerdo con las prácticas tradicionales.

1.3.1. Proceso de elaboración

Para la elaboración de la Sobrassada de Mallorca deben utilizarse los siguientes ingredientes y en las proporciones establecidas en el reglamento de la Indicación Geográfica Protegida:

- Carne magra: entre un 30 y un 60%.
- Tocino: entre un 40 y un 70%.
- Pimentón (*Capsicum annuum* L. y/o *C. longum* D.O.): entre un 4 y un 7%.
- Sal: entre un 1.8 y un 2.8%.
- Especias y/o aromas naturales: pimienta, pimentón picante, romero, tomillo y orégano.

El uso de colorantes está expresamente prohibido. Las tripas pueden ser naturales o de fibra de colágeno, estas últimas para piezas de menos de 500 g.

Con estos ingredientes y siguiendo un proceso de elaboración debidamente especificado en el reglamento de la IGP, se puede obtener una sobrasada de la máxima calidad, manteniendo intactos los aspectos tradicionales que la caracterizan y distinguen.

El proceso de fabricación consta de dos fases bien diferenciadas. Una primera, es la propia elaboración del embutido, que consta a su vez de las etapas de picado de las materias primas, mezclado de éstas con los otros ingredientes, amasado y embutido en las tripas; y una segunda fase, en la cual se produce la maduración y secado del producto.

El picado de las materias primas se realiza mecánicamente, con una máquina trituradora con el fin de conseguir un tamaño de partícula inferior a 6 mm (habitualmente entre 3 y 5 mm de diámetro). Con esta etapa se favorece la actividad enzimática y el desarrollo de los microorganismos, debido a la incorporación de oxígeno y a la destrucción parcial de las estructuras. Seguidamente, la carne se mezcla con las especias y sal, y se amasa con el

objetivo de obtener una pasta homogénea y ligada. A continuación, la masa se embute en tripa y se inicia la fase de maduración en los secaderos, donde las condiciones de temperatura y humedad propician una serie de cambios físico-químicos y microbiológicos en el producto. Estas transformaciones proporcionan a la sobrasada sus características peculiares de aroma, sabor, consistencia, color y estabilidad.

1.3.2. Secado-Maduración

Es comúnmente aceptado que a lo largo de la etapa de secado-maduración de los embutidos crudos curados ocurren dos tipos de fenómenos: por un lado se produce la pérdida de agua y por el otro tienen lugar toda una serie de fenómenos bioquímicos, en los que intervienen de forma decisiva los microorganismos presentes en la pasta cárnica y los propios enzimas de la carne. Destacan por su influencia en la estabilidad del producto, la disminución de la actividad del agua y del pH, consecuencia principalmente del crecimiento de bacterias acidolácticas. Así mismo, diferentes índices bioquímicos (nitrógeno no proteico, ácidos grasos libres, etc.) también varían a lo largo de la maduración como consecuencia de la acción de diversos complejos enzimáticos y grupos microbianos presentes en los embutidos (Casquete et al., 2011).

1.3.2.1. Actividad de agua

La evolución de la actividad de agua durante la maduración de embutidos crudos curados depende de la composición del producto, grado de picado, el uso de cultivos iniciadores y calibre, así como de las condiciones de humedad, temperatura y velocidad del aire en el secadero (Salgado et al., 2005; González-Fernández et al., 2006).

Estudios previos reflejaron que los valores de la actividad de agua de la sobrasada al inicio del proceso de secado-maduración están comprendidos entre 0.93 y 0.95 dependiendo fundamentalmente de su composición inicial (Rosselló et al., 1995; Simal et al., 2003).

En sobrasadas de calibre entre 2 y 11 cm y maduradas durante 120 días (12-15 °C y HR de 60-70%), se observó una disminución de la actividad de agua más rápida en la primera semana, a partir de la cual se produjo un descenso gradual hasta valores comprendidos entre 0.83 y 0.88 al final de la maduración (Rosselló et al., 1995).

1.3.2.2. pH

El pH es un parámetro físico-químico cuyo descenso durante la etapa de secado-maduración del embutido tiene importancia en relación al control del crecimiento microbiano. El pH desciende como consecuencia de la fermentación de los azúcares de la pasta, que llevan a cabo fundamentalmente las bacterias acidolácticas presentes en ella. La evolución dependerá de la formulación, concentración y tipo de azúcares, de la adición o no de microorganismos iniciadores, así como de las condiciones de temperatura a las que se haya sometido al producto.

1.3.2.3. Color

El color de los alimentos en general y de los productos cárnicos en particular, es un factor de calidad determinante para su elección y aceptación por parte del consumidor (Dadali et al., 2007).

El color de la carne, desde un punto de vista físico, es considerado un fenómeno de superficie, donde la luz incidente puede sufrir procesos de absorción, reflexión o dispersión, pero generalmente hay poca transmisión (Hunt, 1991). En embutidos crudos curados, el pigmento responsable del color rojo brillante característico es la nitrosilmioglobina ($MbFe^{II}NO$), en los que un ligando axial de óxido nítrico (NO) se coordina con el Fe^{II} central del grupo hemo (Gøtterup et al., 2008). Adicionalmente, la sobrasada contiene entre un 4 y 7% de pimentón en su formulación, el cual contribuye al color rojo-anaranjado característico del producto (Rosselló et al., 2007).

La determinación objetiva del color a través de la espectrofotometría de reflectancia es uno de los métodos más utilizados debido a su estrecha

correlación con la percepción visual del ojo humano. La Comisión Internacional de la Iluminación (*Commission International de l'Eclairage*–CIE) ha definido uno de los sistemas más usados en la actualidad para la descripción del color. El sistema obtiene los valores tri-estímulos CIE en base al espectro visible, definiendo tres colores: rojo (x), verde (y) y azul (z) (figura 1.6). A partir de ellos se puede calcular matemáticamente las coordenadas de color L^* (luminosidad), a^* (rojo-verde), b^* (amarillo-azul) y las magnitudes psicofísicas H^* (tono), C^* (croma) y ΔE (cambio de color) para los espacios de color CIELab* (CIE, 2004).

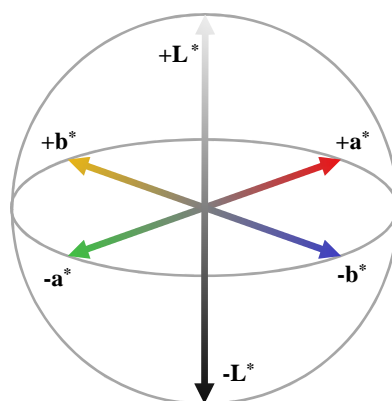


Figura 1.6. Representación del espacio de color CIELab*.

Diversos autores han estudiado los cambios de color de embutidos crudos curados durante la maduración, observando que el parámetro L^* es el que experimenta mayores modificaciones (Gøtterup et al., 2008; Casquete et al., 2011; Beriain et al., 2011). Sin embargo, en sobrasada, Rosselló et al. (2007), observaron que el parámetro L^* se mantuvo prácticamente constante durante la maduración mientras que el parámetro b^* presentó valores más elevados que otros tipos de embutidos crudos curados debido a la presencia de carotenoides (β -carotenos y criptoxantinas) provenientes del pimentón.

1.3.2.4. Textura

La textura del alimento es uno de los atributos más importantes en el proceso de selección por parte del consumidor. La calidad de los productos cárnicos curados se ve afectada por su textura, que depende de las características de la materia prima, de su evolución durante el proceso de secado-maduración

(Herrero et al., 2007), así como de las condiciones de procesado al que es sometido.

La consistencia de los embutidos crudos curados sometidos a maduración se incrementa debido a la acidificación y al secado. Durante el curado, el pH disminuye, las proteínas miofibrilares gelatinizan y se produce una importante disminución de la humedad (Spaziani et al., 2009).

Se han desarrollado diversos métodos instrumentales para determinar las propiedades texturales de los alimentos. El más utilizado es el análisis de perfil de textura instrumental o TPA (Bourne, 2002). El ensayo de TPA consiste en comprimir una muestra de alimento mediante dos superficies planas, dos veces sucesivas, con el fin de simular el trabajo que efectuaría la mandíbula humana. Los parámetros del TPA (dureza, masticabilidad, elasticidad, trabajo de compresión y cohesividad) se determinan a partir de las curvas fuerza-deformación del ensayo.

Se han empleado los ensayos de TPA para evaluar las características texturales de diversos productos cárnicos (Spaziani et al., 2009) y productos cárnicos funcionales (Ayadi et al., 2009; Bengtsson, 2011; Youssef y Barbut, 2011). En embutidos crudos curados se ha utilizado como índice para determinar la calidad del producto final (Herrero et al., 2007).

1.3.2.5. Microestructura

La microscopía permite obtener información detallada acerca de la microestructura de los productos alimentarios y sus cambios debido a procesos como la maduración (Sotelo et al., 2004; Castellano et al., 2010).

En diversos estudios se ha demostrado la relación entre la microestructura de los productos cárnicos y su textura, poniendo en evidencia la importancia de la matriz proteica en la consistencia del producto (Astruc et al., 2008; Xu et al., 2010). Asimismo, debido al auge del diseño de nuevos productos cárnicos, se ha incrementado el uso de la microscopía óptica y electrónica como una herramienta válida para evaluar el efecto de la incorporación de aditivos y/o de las

condiciones de procesado sobre la microestructura y ultraestructura del músculo (Sotelo et al., 2004; Castellano et al., 2010). Sin embargo, existe escasa bibliografía que aporte información sobre la estructura y organización interna de los componentes en embutidos crudos curados (Katsaras y Budras, 1992).

1.3.2.6. *Microorganismos*

En estudios previos sobre la microbiología de la sobrasada se investigó la presencia de diversos grupos microbianos en el producto terminado (fase de comercialización) (López Antón, 1994). En el mismo se observa un claro predominio de los lactobacilos, con valores medios entre 2.5×10^6 y 1×10^8 ufc/g, aunque con notables variaciones incluso en distintos lotes del mismo fabricante. Las levaduras constituyen uno de los grupos predominantes (con valores finales medios entre 4.8×10^3 y 1.3×10^5 ufc/g), así como los estreptococos del grupo D (entre 3.2×10^2 y 7.4×10^4 ufc/g).

Rosselló et al. (1995) evaluaron los cambios microbiológicos durante la maduración de sobrasada (12-15 °C y 60-70% de HR). El recuento de viables totales al inicio de la maduración fue de 3×10^6 ufc/g, aumentando hasta alcanzar un máximo entre los 6 y 11 días de maduración (10^9 ufc/g), manteniéndose hasta los 30 días, momento a partir del cual comenzaron a disminuir hasta valores comprendidos entre 1.6×10^7 y 6.2×10^6 ufc/g. Las bacterias ácido lácticas constituyen la flora predominante durante todo el proceso de maduración, de forma que el recuento de viables totales y de bacterias ácido lácticas son muy similares. Durante la maduración, los diferentes tipos de microorganismos evolucionaron de manera distinta. En primer lugar, los recuentos de microorganismos aerobios mesófilos y de las bacterias ácido lácticas aumentaron considerablemente durante los primeros cuatro días de maduración para posteriormente disminuir levemente. En segundo lugar, las enterobacterias que inicialmente presentaron un recuento de 6.2×10^4 ufc/g, alcanzan su máximo el tercer día, a partir del cual sufren un descenso pronunciado para finalmente no ser detectadas a partir de los 30 días de maduración. En tercer lugar, las levaduras y mohos, estreptococos grupo D, micrococáceas, se comportan de

manera similar entre ellos, presentando valores iniciales entre 10^4 y 10^5 ufc/g e incrementando su número ligeramente hasta 10^6 ufc/g, para luego disminuir lentamente hasta valores entre 10^3 - 10^5 ufc/g manteniéndose en este intervalo hasta el final de la maduración. Por último, los microorganismos proteolíticos y lipolíticos, presentan al comienzo de la maduración recuentos del orden de 10^6 ufc/g, observándose posteriormente una ligera disminución, alcanzando valores del orden de 10^5 ufc/g a los 20 días, y presentando pequeñas variaciones a partir de ese momento.

1.3.2.7. Proteína

Una de las transformaciones que afecta en mayor medida a las características sensoriales de los embutidos crudos curados es la hidrólisis de las proteínas que tienen lugar durante el proceso de maduración. En primer lugar las proteínas de la carne son hidrolizadas a polipéptidos por acción de las enzimas endógenas (catepsinas y calpains) del músculo. A continuación, mediante la acción de peptidasas se producen la degradación a péptidos aún más pequeños (Broncano, et al., 2012). El paso final de la proteólisis, es la generación de aminoácidos libres a partir de péptidos de bajo peso molecular por acción de las aminopeptidasas, enzimas presentes en la propia carne y también de origen bacteriano (Hughes et al., 2002; Spaziani et al., 2009). Los péptidos de bajo peso molecular y los aminoácidos libres contribuyen, directa o indirectamente, a la generación de compuestos aromáticos volátiles y no volátiles, siendo los aldehídos y cetonas, resultantes del catabolismo de los aminoácidos, quienes tienen un evidente papel en el desarrollo del sabor (Aro Aro et al., 2010).

1.3.2.8. Grasa

Algunos autores han sugerido que las lipasas propias de la carne son las principales responsables del proceso lipolítico que tiene lugar durante la maduración de los embutidos (Molly et al., 1997; Galgano et al., 2003). Sin embargo, otro grupo de autores atribuyen esta actividad a las bacterias lipolíticas (Hugas y Monfort, 1997; Casaburi et al., 2008).

La lipólisis es esencial para el desarrollo del sabor de los embutidos crudos curados (Zanardi et al., 2004; Martín-Sánchez et al., 2011). Durante la maduración, las grasas experimentan procesos de hidrólisis y oxidación. La hidrólisis es el primer paso en el proceso lipolítico. Posteriormente, las degradaciones oxidativas de los ácidos grasos libres, dando lugar a alcanos, alquenos, alcoholes, aldehídos y cetonas contribuyen al desarrollo del sabor y aroma (Ripollés et al., 2011).

Se ha observado que los ácidos grasos libres aumentan con el tiempo de maduración de los embutidos crudos curados, siendo dicho incremento más importante durante los primeros días y más moderado al final del proceso, destacando la significativa modificación de su perfil durante la maduración, consecuencia de que los ácidos poliinsaturados son más oxidables, formando productos primarios y secundarios, y por lo tanto reduciendo su proporción (Casaburi et al., 2008; Martín-Sánchez et al., 2011; Olivares et al., 2011).

1.3.2.9. Características sensoriales

La aceptación de un alimento no depende exclusivamente de su composición química y física, de sus características nutricionales o estado sanitario, sino también de las reacciones sensoriales que provoque en el consumidor. El análisis sensorial se puede definir como “el examen de las propiedades organolépticas de un producto realizado con los órganos de los sentidos”. Por tanto, si el éxito de un producto en el mercado depende de la respuesta de los sentidos, resulta lógico recurrir a estos para obtener información (Resurrección et al., 2003; Ventanas et al., 2010).

Se pueden establecer dos categorías principales de análisis, los test de respuesta objetiva y los test de respuesta subjetiva.

- **Test de respuesta objetiva:** en este tipo de test, el juez no considera su preferencia personal y evalúa el producto según su conocimiento previo, utilizando su facultad de discriminar al analizarlo.

- **Test de respuesta subjetiva:** en este tipo de test se aprovecha la sensación emocional que experimenta el juez en la cata espontánea del alimento, realizando una evaluación personal del producto e informando de su preferencia, en ausencia de influencia externa y de entrenamiento (Wittig de Penna, 2001).

Los tipos de pruebas mas utilizadas son: las pruebas triangulares, con el objetivo de determinar si existen diferencias entre dos productos (Mendoza et al., 2001; García et al., 2002) y las pruebas hedónicas donde un panel de cata (en algunos casos con jurado de cata entrenado y en otros sin entrenar) evalúa las características del embutido (olor, sabor, aroma, textura, aspecto visual, aceptación general, etc.) en una escala de preferencias (Valencia et al., 2006; Fernández-López et al., 2008; Beriain et al., 2011).

1.4. MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN

La simulación de procesos mediante modelos matemáticos constituye una poderosa herramienta de cálculo y diseño, que surgió y se desarrolló con la aparición de los ordenadores, y que poco a poco se ha ido imponiendo gracias a la creciente velocidad y capacidad de trabajo que los mismos han ido ofreciendo.

En términos generales, la modelización es una vía esencial para analizar procesos, así como también para predecir el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones de operación; el proceso puede proporcionar la información necesaria para controlar y optimizar la operación (Simal et al., 2006).

La modelización de procesos resulta una tarea especialmente complicada cuando se trabaja con materiales biológicos debido a su carácter heterogéneo, complejo y sensible (De Bonis y Ruocco, 2008). Asimismo, para responder a la necesidad actual de elaborar alimentos estandarizados y de alta calidad, es necesario poder predecir la calidad y características del producto final a partir de modelos adecuados a los diferentes productos y procesos (Sanjuán et al., 2003).

Se pueden distinguir dos fases en la modelización de un sistema; una fase inicial consistente en la formulación, resolución y calibración del modelo y, una segunda fase, de simulación y validación.

Fase de formulación, resolución y calibración del modelo: pueden diferenciarse, en términos generales, diferentes etapas:

- **Observación.** Primero deben obtenerse todas las observaciones o medidas físicas del sistema para poder definir las variables implicadas y el comportamiento de éstas.
- **Formulación de hipótesis.** Una vez determinados los factores y las variables que influyen en el proceso, se deben formular hipótesis y establecer las relaciones matemáticas que existen entre los diferentes parámetros. Estas relaciones matemáticas pueden ser de carácter mecanicista o empírico.
- **Planteamiento matemático del modelo.** A partir de las diferentes hipótesis planteadas, se selecciona la teoría que se considera que describe mejor el proceso y se procede a definir el conjunto de ecuaciones representativas.
- **Resolución del modelo.** El método adoptado para resolver las ecuaciones planteadas dependerá principalmente del grado de complejidad del modelo y del conjunto de condiciones de contorno asumidas.
- **Identificación paramétrica o calibración.** Mediante un método de identificación adecuado, se procede a estimar los valores de los parámetros que se usarán para aplicar el modelo.

Una vez que se dispone del modelo con los valores correspondientes para cada parámetro, se utilizará para llevar a cabo la simulación de resultados y la validación del modelo. Para ello es conveniente seguir las siguientes etapas:

- **Simulación.** A partir de las hipótesis consideradas y de las ecuaciones matemáticas establecidas con los parámetros identificados, se aplica el

modelo para simular el proceso en las mismas condiciones experimentales que se han utilizado para la calibración.

- **Validación.** La validación de un modelo puede llevarse a cabo de muchas formas. En general la evaluación de un modelo suele realizarse comparando los valores experimentales y calculados de forma gráfica o matemática. Además es recomendable evaluar la fiabilidad y la capacidad del modelo para reproducir resultados experimentales correspondientes a experimentos realizados en condiciones diferentes de las que se utilizaron para la calibración del modelo. De esta forma, se comprueba la validez de las hipótesis admitidas y las relaciones establecidas.

1.4.1. Contracción de volumen

La contracción de volumen que experimenta el alimento durante el secado es consecuencia de la eliminación del agua contenida en la matriz sólida y depende tanto de la naturaleza del sólido como de las condiciones de secado (Shulyak y Izotova, 2009).

Madiouli et al. (2007) consideran diferentes casos en función del comportamiento (ideal o no) y de las características de porosidad del sólido que se deshidrata. El sólido experimenta una variación de volumen de tipo ideal si la contracción es proporcional a la pérdida de masa y no ideal si, como consecuencia del incremento en la porosidad, ésta es menor que el volumen de agua eliminado. La mayoría de alimentos son considerados sólidos no porosos con contracción ideal, estableciéndose una relación lineal entre el contenido en humedad media y la contracción de volumen (Mayor y Sereno, 2004; Rodríguez et al., 2011).

1.4.2. Isotermas de sorción y propiedades termodinámicas

En la bibliografía se proponen numerosas ecuaciones matemáticas para modelizar las isotermas de sorción de los alimentos; modelos que difieren en la base teórica que presentan, así como en el número de parámetros de los que dependen. Cada uno de los modelos que se proponen, empíricos, semiempíricos

o teóricos intentan describir para cada alimento la relación de equilibrio entre el contenido de humedad y la actividad de agua (Cervenka et al., 2008). Debido a la complejidad de los alimentos, no hay ningún modelo que sea representativo de las isothermas de sorción de todos los productos (García-Pérez et al., 2008), ya que su aplicación se ve limitada por el hecho de que los alimentos son productos heterogéneos formados por componentes con diferentes propiedades higroscópicas. Por lo tanto, cuando se aborda la modelización de un producto no estudiado previamente, resulta interesante evaluar la capacidad de ajuste de diferentes modelos.

La tabla 1.1 muestra un resumen de los modelos matemáticos empíricos y semiempíricos más usados para la modelización de isothermas de sorción, adoptados por los investigadores para una gran variedad de alimentos.

Tabla 1.1. Modelos empíricos y semiempíricos de isothermas de sorción más usados para ajustar datos experimentales.

Modelo	Ecuación	Intervalo a_w	Referencia
Halsey	$W = \left[\frac{\exp(A + BT_{abs})}{\ln a_w} \right]^{1/c} \quad [1.5]$	0.05-0.85	McMinn y Magee (2003), Kaymak-Ertekin y Gedik (2004), Yan et al. (2008), Vega-Galvez et al. (2009)
Henderson	$W = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A(B + T_{abs})} \right]^{1/c} \quad [1.6]$	0.03-0.98	Al-Muhtaseb et al. (2004), Abalone et al. (2006), Al-Mahasneh et al. (2007)
Iglesias y Chirife	$W = A \times \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) + B \quad [1.7]$	0.10-0.80	Vega-Galvez et al. (2009), Aguirre-Cruz et al. (2010), Kammoun Bejar et al. (2011)
Oswin	$W = (A + BT_{abs}) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{1/c} \quad [1.8]$	0.05-0.90	Oyelade et al. (2008), Clemente et al. (2009), Kammoun Bejar et al. (2011)

El modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer o modelo de GAB (ecuación 1.9), está basado en la teoría de sorción, según la cual una molécula de sorbato

no puede moverse libremente por la superficie regular y uniforme del adsorbente, ni puede presentar interacciones laterales con otras moléculas adyacentes. La ecuación de GAB, ha sido y es ampliamente utilizada para la modelización de isotermas de alimentos en un amplio intervalo de actividades de agua (Kammoun Bejar et al., 2011; Rao y Labuza, 2012).

$$W = \frac{W_m C_g K_g a_w}{(1 - K_g a_w)[1 + (C_g - 1)K_g a_w]} \quad [1.9]$$

A los tres parámetros del modelo (W_m , C_g y K_g) se les atribuye significado físico. W_m representa el contenido de humedad de la monocapa, mientras que C_g y K_g están relacionados con el calor de sorción de las moléculas de agua en la monocapa y en las multicapas. La ecuación de GAB es uno de los modelos que mejor representa los datos experimentales de sorción, siendo recomendada por el proyecto europeo COST-90 (ASAE, 2004). Los parámetros W_m , C_g y K_g pueden relacionarse con la temperatura (ecuaciones 1.10, 1.11 y 1.12), de forma que la ecuación resultante pasa a tener seis parámetros (W_0 , ΔH_m , C_{g0} , ΔH_c , K_0 y ΔH_k) en vez de tres, y a depender de dos variables, temperatura y actividad de agua.

$$W_m = W_{g0} \exp\left(\frac{\Delta H_m}{\mathfrak{R}T_{abs}}\right) \quad [1.10]$$

$$C_g = C_{g0} \exp\left(\frac{\Delta H_c}{\mathfrak{R}T_{abs}}\right) \quad [1.11]$$

$$K_g = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{\mathfrak{R}T_{abs}}\right) \quad [1.12]$$

Siendo $\Delta H_c = H_m - H_n$ y $\Delta H_k = L_v - H_n$ donde H_m y H_n representan el calor de sorción de la monocapa y en la multicapa respectivamente, mientras L_v es el calor latente de vaporización del agua pura.

El análisis de los procesos de sorción exige el conocimiento de un conjunto de propiedades termodinámicas propias de cada alimento.

El calor isostérico de sorción es una medida de la energía de enlace entre las moléculas de agua y la superficie a la que están adsorbidas. Por lo tanto, representa la energía requerida para eliminar el agua de la matriz sólida. El calor isostérico neto de sorción se considera como la diferencia entre el calor isostérico y el calor de vaporización del agua pura (ecuación 1.13). La energía necesaria para eliminar una determinada cantidad de agua aumentará a medida que transcurre el proceso de secado del alimento, por lo tanto el calor isostérico será una función dependiente de la humedad.

$$Q^{st} = Q_n^{st} + L_v \quad [1.13]$$

La determinación del calor isostérico de sorción puede resultar muy útil si se pretende estimar la energía necesaria para el secado de un determinado producto. Existen diferentes alternativas para su determinación. La metodología más utilizada se basa en la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 1.14) a las isothermas de sorción experimental obtenidas a diferentes temperaturas. En dicha ecuación se asume que el calor isostérico de sorción es independiente de la temperatura.

$$\left. \frac{\partial \ln a_w}{\partial T_{abs}} \right|_{nw} = \frac{Q^{st}}{\mathfrak{R}T_{abs}^2} \quad [1.14]$$

Los procesos de sorción en sistemas que presentan histéresis implican fenómenos termodinámicos irreversibles. Así pues, el incremento en la entropía surge de esta irreversibilidad. La entropía diferencial de un material se podría relacionar con el número de lugares de sorción disponibles en un nivel energético específico (Mc Minn y Magee, 2003).

La energía libre de Gibbs (ΔG), es un indicativo de la afinidad del sorbente por el agua, y proporciona un criterio para evaluar si la adsorción es un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) o no espontáneo ($\Delta G > 0$).

La entropía diferencial (S_d) se puede calcular a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz (ecuación 1.15), donde la energía libre de Gibbs viene dada por

la ecuación 1.16. Sustituyendo la ecuación 1.16 en la ecuación 1.15, y reordenando, resulta la ecuación 1.17.

$$S_d = \frac{Q_n^{st} - \Delta G}{T_{abs}} \quad [1.15]$$

$$\Delta G = \mathfrak{R}T_{abs} \ln a_w \quad [1.16]$$

$$-\ln a_w \Big|_{nw} = \frac{-Q_n^{st}}{\mathfrak{R}T_{abs}} + \frac{S_d}{\mathfrak{R}} \quad [1.17]$$

1.4.3. Modelo difusivo

La teoría difusional fue formulada Lewis (1921) y posteriormente desarrollada por Sherwood (1929). El modelo difusivo considera que el desplazamiento de agua en el interior del sólido sigue un mecanismo de difusión, aunque otros mecanismos puedan coexistir. Por lo tanto una difusividad efectiva (D_{ef}), estimada a partir de los resultados de la experimentación, combina varios mecanismos de transferencia de materia tales como, flujo capilar, difusión molecular, difusión del líquido, vapor de difusión, entre otros (Clemente et al., 2011).

A partir de la ley de Fick, y realizando un balance microscópico de materia en un volumen control se obtiene la ecuación de gobierno del problema de transferencia de materia (ecuación 1.18) (Zielinska y Markowski, 2007).

$$\frac{\partial W_1}{\partial t} = \nabla(D_{ef} \nabla(W_1)) \quad [1.18]$$

Donde W_1 es la humedad local y D_{ef} el coeficiente de difusión efectivo.

El efecto de la temperatura sobre la difusividad se expresa generalmente haciendo uso de la ecuación de Arrhenius, estando dicha influencia caracterizada por una energía de activación (E_a) propia de cada producto (ecuación 1.19). Un aumento de la temperatura provoca mayor movilidad del agua lo que conlleva un aumento de la difusividad efectiva, disminuyendo la resistencia interna a la transferencia de materia (Bon et al., 2007).

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{\mathfrak{R}T_{abs}}\right) \quad [1.19]$$

Donde D_0 es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, E_a la energía de activación, T_{abs} la temperatura absoluta y \mathfrak{R} la constante universal de los gases ideales.

En la bibliografía se presentan diversos modelos difusivos con diferente grado de complejidad según consideren o no los siguientes aspectos, entre otros.

- La variación de volumen de las muestras durante el secado (Reyes et al., 2008; Mihoubi., et al, 2009).
- La influencia del contenido de humedad del sólido sobre la difusividad efectiva (Białobrzewski, 2007; Barati y Esfahani, 2011).
- La resistencia externa a la transferencia de materia (Giner, 2009; Barati y Esfahani, 2012).

Para la resolución del balance microscópico de materia (ecuación 1.18) suelen asumirse una serie de hipótesis, que incluyen las condiciones iniciales y de contorno, dando lugar a ecuaciones con distintos niveles de complejidad dependiendo de las hipótesis admitidas.

La complejidad necesaria en un modelo, es decir, el nivel de detalle, depende del uso final que va a tener el mismo. En general, un modelo puede ser diseñado para describir un comportamiento a nivel microscópico o macroscópico y cuanto más detallada sea la descripción mayor será su complejidad (Banga et al., 2003).

Para la mayor parte de las aplicaciones industriales, las ecuaciones representativas del proceso son modelos difusivos sencillos cuya solución analítica es factible y generalmente conocida. Sin embargo, cuando la complejidad del modelo es elevada, las ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de materia dan lugar a sistemas que no pueden resolverse de forma analítica. De forma sintetizada, pueden exponerse varios motivos por los cuales

la resolución puede complicarse hasta el punto de no ser posible encontrar una solución analítica. Por ejemplo que:

- La difusividad efectiva sea variable y dependiente del contenido de humedad del sólido, de sus propiedades estructurales o de la velocidad del aire de secado.
- La geometría del producto que se deshidrata sea compleja.
- Los límites de integración sean variables, caso que se da al considerar la contracción y/o deformación del sólido durante el proceso.

Adicionalmente, estas limitaciones pueden no presentarse aisladas, sino que, frecuentemente, varias de ellas coinciden en un mismo problema.

Cuando la geometría del sólido es sencilla (lámina, cubo, esfera) y no se admite contracción de volumen, uno de los métodos más utilizados para resolver analíticamente las ecuaciones diferenciales es el **método de separación de variables** (Crank, 1975). Este método ha sido utilizado en la bibliografía para resolver modelos matemáticos representativos de las curvas de secado de albaricoque de geometría semiesférica (Bon et al., 2007); de cubos de kiwi (Simal et al., 2005); de productos cárnicos de geometría cilíndrica (Eren et al., 2008), entre otros.

En el caso de que el problema presente unas condiciones de contorno móviles, es necesario el uso de métodos numéricos de resolución, tales como el de elementos finitos o el de diferencias finitas.

El **método de elementos finitos** es una herramienta de análisis muy potente. El fundamento de este método consiste en la división de un sólido continuo en un conjunto de pequeños elementos interconectados por una serie de nodos o puntos representativos de las propiedades de cada uno de los elementos (Janjai et al., 2008). Las ecuaciones que rigen el comportamiento del continuo regirán también el del elemento. De esta forma se consigue pasar de un sistema continuo (infinitos grados de libertad), que se rige por una ecuación diferencial o un sistema de ecuaciones diferenciales, a un sistema con un número de grados de

libertad finito cuyo comportamiento se modeliza mediante un sistema de ecuaciones, lineales o no (Curcio et al., 2008).

El **método de diferencias finitas** se basa en la aproximación por diferencias a la derivada en un punto. Utiliza un tiempo de cálculo mayor que el método de elementos finitos, sin embargo es fácilmente aplicable a cuerpos de geometría regular. Muchos de los sólidos que se someten a un proceso de secado, previamente son troceados, adoptando una forma geométrica regular, determinada por el molde del equipo cortante. Por este motivo, es el ampliamente utilizado para resolver problemas de transferencia de materia con condiciones de contorno móviles (Garau et al., 2006; Clemente et al., 2011; Hemis et al., 2011).

1.4.4. Modelos de degradación

Los modelos cinéticos de degradación térmica son esenciales para el diseño de nuevos procesos encaminados a la obtención de productos de elevada calidad (Dadali et al., 2007). El estudio de las cinéticas de degradación presenta importantes dificultades a la hora de aplicar modelos teóricos, debido al elevado número de reacciones y factores involucrados en el proceso. Por estos motivos, diversos autores proponen la utilización de modelos empíricos, asumiéndose de manera general que la degradación de la mayoría de materiales biológicos sigue una cinética de reacción de primer orden o de orden cero (Goula y Adamopoulos, 2010).

En la bibliografía se presentan diversos modelos empíricos con diferente grado de complejidad según consideren o no los siguientes aspectos, entre otros.

- Una constante cinética únicamente dependiente de la temperatura (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2005; Kırca et al., 2007; Marfil et al., 2008).
- Una constante cinética variable, dependiente no solo de la temperatura, sino de parámetros tales como el contenido de humedad, la porosidad, etc. (Frías y Oliveira, 2001; Goula y Adamopoulos, 2006; Djendoubi Mrad et al., 2011)

Sin embargo, todos los autores coinciden en la necesidad de determinar el orden de reacción, la constante de velocidad y la energía activación, para poder predecir la pérdida de calidad de los alimentos durante el secado.

1.4.5. Usos de redes neuronales artificiales

Una red neuronal artificial (RNA) es una estructura de red masivamente interconectada, que consta de elementos simples de procesamiento y capaz de realizar cálculos en paralelo para el procesamiento de datos. Las RNAs pueden manejar múltiples variables dependientes e independientes al mismo tiempo sin tener conocimientos previos sobre la relación funcional.

Los orígenes de las RNAs suelen relacionarse con el trabajo de McCulloch y Pitts (1943), en el que proponían una teoría general del procesamiento de la información basada en redes de elementos capaces de realizar cálculos en paralelo.

Las RNAs se han diseñado teniendo en cuenta o tomando como modelo el procesamiento de la información y el aprendizaje del cerebro humano (Baş y Boyacı, 2007). En su desarrollo se han emulado tres conceptos clave del sistema nervioso, (1) *procesamiento paralelo*, (2) *memoria distribuida*, mientras que en un ordenador la información está en posiciones de memoria bien definidas, en las redes neuronales biológicas dicha información está distribuida por la sinapsis de la red, existiendo una redundancia en el almacenamiento, para evitar la pérdida de información en caso de que una sinapsis resulte dañada, y (3) *adaptabilidad* al entorno, por medio de la información de las sinapsis. Por medio de esta adaptabilidad se puede aprender de la experiencia y es posible *generalizar* conceptos a partir de casos particulares. La generalización se refiere a la obtención de resultados razonables para los insumos o variables de entrada que no se encuentran durante el entrenamiento (Zhou y Therdthai, 2010).

Los distintos modelos de RNAs pueden clasificarse de acuerdo con cuatro criterios básicos: (1) la naturaleza de las señales de entrada y salida, (2) la topología de la red, (3) el mecanismo de aprendizaje que utilizan y (4) el tipo de

asociación de las señales de entrada y salida y la forma de representar estas señales.

Por lo que respecta a la topología de la red, las redes pueden clasificarse de acuerdo con el número de capas o niveles de neuronas, el número de neuronas por capa y el grado y tipo de conectividad entre las mismas. La primera distinción a establecer es entre las redes monocapa y las multicapas. Dependiendo del tipo de aprendizaje, las RNAs pueden clasificarse en dos grandes grupos: con aprendizaje supervisado y no supervisado.

Las RNAs han sido aplicadas para la modelización y simulación de diferentes procesos agroalimentarios. Sablani y Rahman (2003) utilizaron las redes neuronales artificiales para predecir la conductividad térmica de los alimentos en función de su contenido de humedad, temperatura y porosidad aparente; Gonçalves et al. (2005) consiguieron predecir la temperatura del punto frío del producto en función de la temperatura inicial del alimento y la temperatura del autoclave durante el tratamiento de paté de hígado de cerdo; Saraceno et al. (2010) utilizaron RNAs para predecir las curvas de secado por convección de zanahoria y patata; Lertworasirikul y Saetan (2010) utilizaron RNAs para modelizar y simular la pérdida de agua y ganancia de sólidos durante el proceso de deshidratación osmótica de la cáscara de lima; y Fazaeli et al. (2011) las utilizaron para la predicción de las propiedades fisicoquímicas de zumo de mora (*Morus nigra*) sometido a un proceso de secado por pulverización.

1.4.6. Optimización

La optimización de los diferentes procesos de la industria agroalimentaria puede realizarse desde diferentes puntos de vista: energético, de la calidad de los productos, de la protección del medio ambiente, entre otros.

Mediante la optimización se pretende encontrar la mejor solución, del conjunto de todas las posibles, de una manera eficiente y sistemática. Cualquier procedimiento de optimización implica cambios en variables de decisión, con el fin de maximizar o minimizar un criterio predefinido (función objetivo). Las

posibles soluciones son las que cumplen un cierto conjunto de limitaciones o restricciones (Banga et al., 2003).

Para resolver un problema de optimización, Edgar et al. (2001) proponen los siguientes pasos:

1. Diseñar un modelo matemático representativo del proceso.
2. Establecer el criterio de optimización, especificando la función objetivo en términos de las variables definidas anteriormente, junto con los parámetros correspondientes.
3. Aplicar una técnica de optimización adecuada para la resolución matemática del problema.
4. Comprobar las respuestas, y examinar la sensibilidad de los resultados.

En la bibliografía se han descrito diferentes metodologías que permiten la optimización de procesos agroalimentarios. Trelea et al. (2004) optimizaron el proceso de fermentación alcohólica en la producción de cerveza en base a criterios de calidad (incremento de los compuestos aromáticos responsables del sabor) y criterios económicos (reducción del tiempo de proceso). Koc et al. (2007) determinaron las condiciones de procesamiento óptimo en el secado por pulverización de leche en base a obtener un producto de elevada calidad, maximizando el contenido en grasa libre, la cristalinidad de la lactosa y minimizando el tamaño medio de partícula. Jiménez Marquez et al. (2009) optimizaron el proceso de centrifugado en la obtención de aceite de oliva virgen, empleando variables de calidad de la materia prima y variables tecnológicas. Diversos autores estudiaron la optimización del tratamiento térmico de alimentos enlatados, utilizando como función objetivo diferentes expresiones relacionadas con la retención de los parámetros de calidad y la reducción del tiempo del proceso (Sendín et al., 2010; Abakarov y Nuñez, 2012). Purlis (2012) propone la optimización del proceso de horneado, en base a la eficiencia energética y la calidad del producto.

1.5. CONCLUSIONES

De la revisión bibliográfica realizada se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El desarrollo de nuevos alimentos es un desafío constante para la I+D+I.
- Mediante secado convectivo se pueden obtener concentrados de fibra alimentaria procedentes de frutas, hortalizas, y en general, de subproductos de la industria alimentaria. Los concentrados de fibra alimentaria, que dependiendo de la procedencia pueden contener diferentes biocompuestos de interés, pueden utilizarse como ingrediente funcional.
- El procesado puede afectar a las características fisicoquímicas y funcionales de los concentrados de fibra alimentaria; sin embargo, existen escasos estudios en los que se evalúa el efecto de las condiciones del procesado sobre su calidad.
- La obtención de concentrado de fibra alimentaria de calidad requiere del estudio profundo del proceso de secado, siendo para ello útil el uso de herramientas de modelización y optimización.
- En la bibliografía se encuentran algunos estudios sobre isotermas de sorción de zanahoria, sin embargo en todos ellos las muestras han sido sometidas a tratamientos previos que pueden alterar las propiedades de la fibra.
- Recientemente han sido desarrollados estudios encaminados a la modelización de las cinéticas de degradación de parámetros relacionados con la calidad (biocompuestos, actividad enzimática, color, porosidad, entre otros) del alimento durante el secado. Sin embargo no se han encontrado trabajos en los que optimicen las condiciones de secado en base a criterios de calidad.
- El desarrollo de embutidos crudos curados enriquecidos en fibra presenta dificultades adicionales respecto a otros productos cárnicos debido al

papel de la grasa y a la posible interferencia de la adición de fibra en el desarrollo de las transformaciones bioquímicas a lo largo del proceso de secado-maduración.

- En la bibliografía, algunos trabajos sobre embutidos crudos curados enriquecidos en fibra alimentaria estudiaron la evolución de diferentes parámetros bioquímicos. Sin embargo no se han encontrado trabajos en los cuales se haya realizado un análisis exhaustivo de la evolución del perfil de ácidos grasos libres y la microestructura, así como tampoco del efecto de la adición de fibra sobre las curvas de secado del embutido.
- En la bibliografía se han encontrado estudios en los que se han modelizado las curvas de secado de embutidos crudos curados y otros productos cárnicos, sin embargo no se han encontrado trabajos de este tipo relativos a embutidos funcionales.
- No se han encontrado estudios referidos a la maduración de embutidos crudos curados en los que se haya modelizado la evolución de los parámetros físico-químicos
- La revisión bibliográfica realizada sobre redes neuronales artificiales ha permitido identificar las diferentes utilidades de las mismas y su potencial uso como herramienta en la modelización y optimización de procesos agroalimentarios.
- No se han encontrado estudios que optimicen el contenido de un ingrediente funcional en embutidos crudos curados.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

A partir de la revisión bibliográfica se ha detectado que el diseño de alimentos funcionales, tales como embutidos crudos curados enriquecidos en fibra alimentaria antioxidante, se orienta hacia la obtención de ingredientes funcionales de elevada calidad que puedan ser incorporados al embutido sin modificar sustancialmente las características físico-químicas y sensoriales del alimento.

Se ha observado que una de las técnicas más utilizadas para la obtención de concentrados de fibra es el secado convectivo. Una de las características de esta tecnología es la degradación de biocompuestos que tiene lugar consecuencia de las temperaturas utilizadas. Por ello, su proceso de secado debe ser analizado y optimizado con el propósito de determinar las mejores condiciones de operación, que aseguren la mayor retención de compuestos bioactivos.

La adición de un ingrediente funcional a un producto cárnico puede modificar las características del mismo. Por lo tanto, es necesario evaluar los efectos de esta adición sobre las características del nuevo producto obtenido.

El principal objetivo de este trabajo consistió en la optimización del proceso de elaboración de un embutido crudo curado (sobrasada) enriquecido en un concentrado de fibra alimentaria antioxidante de zanahoria en base a criterios de calidad.

Para la consecución de este objetivo principal se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Modelizar el proceso de secado convectivo de zanahoria, utilizando modelos de transferencia de materia y de degradación de los atributos de calidad, para cuantificar el efecto de la temperatura sobre las cinéticas de secado y las cinéticas de degradación de carotenoides y polifenoles y la actividad antioxidante.

- Optimización de la temperatura de secado en base a la retención máxima de los biocompuestos y de la actividad antioxidante para la obtención de un concentrado de fibra de zanahoria de calidad.
- Evaluar la influencia de la incorporación de un concentrado de fibra alimentaria de zanahoria sobre las características físico-químicas y sensoriales de la sobrasada.
- Desarrollar una metodología que permita la modelización y simulación de los parámetros representativos del proceso de secado-maduración de sobrasada.
- Optimizar la formulación de sobrasada enriquecida en concentrado de fibra antioxidante de zanahoria.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

La selección de las materias primas y de la metodología analítica adecuada permitirán la consecución de los objetivos planteados y extraer la información de interés para el estudio.

En el presente trabajo se utilizó, como ingrediente funcional, un concentrado de fibra antioxidante de zanahoria obtenido mediante secado convectivo, en vista a su incorporación a la sobrasada.

A continuación se describen las materias primas, las instalaciones experimentales y la metodología analítica utilizada; el diseño experimental, los modelos matemáticos, las herramientas de optimización y el análisis estadístico.

3.1. MATERIA PRIMA

3.1.1. Zanahoria (*Daucus carota* var. Nantesa)

Las zanahorias (*Daucus carota* var. Nantesa) utilizadas en este trabajo, se adquirieron en un mercado local de Palma de Mallorca (España). Las piezas se seleccionaron por su color uniforme y tamaño regular (diámetro de 30 ± 5 mm) y se almacenaron a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta el momento de iniciar el proceso de preparación de muestras.

El acondicionamiento de las muestras para las experiencias de secado se llevó a cabo evitando la zona correspondiente a los extremos de las piezas para reducir la heterogeneidad del producto.

Se realizaron experiencias con láminas de zanahoria de 1.5 ± 0.5 mm de espesor y cilindros de 20.00 ± 0.03 mm de longitud y 18.50 ± 0.01 mm de diámetro (figura 3.1).

Las zanahorias presentaron un contenido de humedad inicial (W_0) de 7.3 ± 0.5 kg/kg ss.

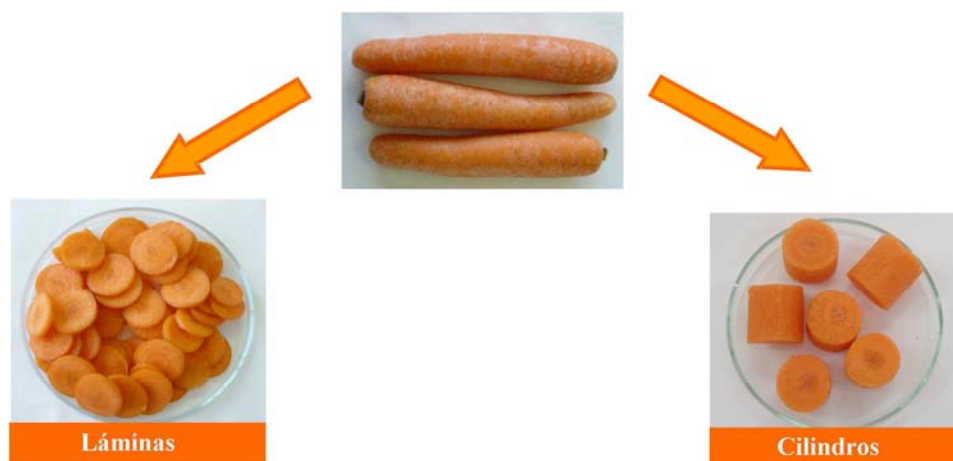


Figura 3.1. Acondicionamiento de las zanahorias para el proceso de secado.

3.1.2. Sobrasada

La sobrasada constituye la matriz sobre la cual fue incorporado el concentrado de fibra alimentaria antioxidante de zanahoria como ingrediente funcional.

3.1.2.1. *Ingredientes*

Los ingredientes utilizados en la elaboración de sobrasada fueron: carne magra de cerdo (27.8%), grasa blanca (64.8%), pimentón en polvo (4.6%), sal (2.3%), y una mezcla estándar (0.5%), de dextrosa, especias, azúcar, E301 (ascorbato sódico), E451 (pentasódico trifosfato) y E252 (nitrato de potasio).

3.1.2.2. *Elaboración*

Las sobrasadas fueron elaboradas en Mallorca (España) en las instalaciones de una empresa colaboradora (PROCAM, S.A., Binissalem). La elaboración se realizó siguiendo las pautas habituales de producción de la empresa.

La materia prima (carne magra y grasa) a -2 °C fue sometida a un proceso de picado (Picadora automática 200, Cato, España) de la carne de cerdo y la grasa, utilizando una placa de 3 mm y una cuchilla de 3 filos, hasta la obtención de un tamaño medio de partícula de 3.75 mm. Posteriormente se procedió al amasado mediante un mezclador mecánico (Cato, España) adicionando el

pimentón, la sal y la mezcla estándar; una imagen del producto obtenido se muestra en la figura 3.2. En este punto del proceso se separó la masa en 5 lotes y a cada uno de ellos se le incorporó concentrado de fibra de zanahoria, en las proporciones indicadas por el diseño experimental.



Figura 3.2. Lote de sobrasada previo a la incorporación del ingrediente funcional.



Figura 3.3. Amasado de los ingredientes de la sobrasada al incorporar el ingrediente funcional.

Cada lote fue amasado individualmente (figura 3.3) y su masa se embutió mediante una embutidora de pistones (RS 3000 Baby, Risco Breveti, Italia) en

tripas artificiales de colágeno (250 mm de largo, 47.5 mm de diámetro), con una permeabilidad 2.68×10^{-12} g/m Pa s (medida a 12 °C y 75% HR). Se obtuvieron 15 piezas en cada uno de los lotes.

3.1.3. Instalación experimental

3.1.3.1. Secadero convectivo de vegetales a escala de laboratorio

El equipo experimental, ubicado en los laboratorios del área de Ingeniería Química de la UIB, consiste en un secadero convectivo a escala de laboratorio (figura 3.4), con control de temperatura y velocidad de aire, flujo perpendicular al lecho de muestras y completamente automatizado. A continuación se detallan las diferentes partes de dicho secadero.

Sistema de calefacción

El sistema de calefacción consta de una resistencia eléctrica de 3000 W y 220 V que calienta el aire a su paso por la misma, un sensor de temperatura Pt-100, que conectado a un controlador de proceso (ONROM Sysmac CQM1) mide y digitaliza el valor de la temperatura del aire. El sistema calefactor está controlado por el ordenador que actúa sobre un variador de intensidad (80 A, Nixa, España).

Sistema de ventilación

Una soplante centrifuga de media presión (COT-100, Soler & Palou, España) impulsa el aire de secado a través del sistema de calefacción hasta la canastilla portamuestras. La velocidad del aire se mide con un anemómetro digital de rueda alada (DTA 4000, Tekkal, Italia) y es controlada por el ordenador, que actúa sobre un variador de frecuencia (Inversor DV-551, Panasonic, EEUU).

Portamuestras y sistema de pesada

En la conducción de salida de aire se encuentra acoplada una canastilla metálica con su parte inferior de malla de 2×10^{-3} m de luz, donde se coloca la muestra. Las pesadas se realizan con un sistema automatizado de adquisición de datos mediante una balanza digital (COBOS, C-6200CBC, España). Antes de

comenzar el experimento de secado, se tara el portamuestra sin carga de forma automática. De esta manera, durante el secado, se registra la evolución del peso de las muestras con el tiempo. En cada pesada, y para mantener la estabilidad de la balanza, una válvula neumática de 3 vías desvía momentáneamente la salida del aire para evitar que este incida sobre la misma.

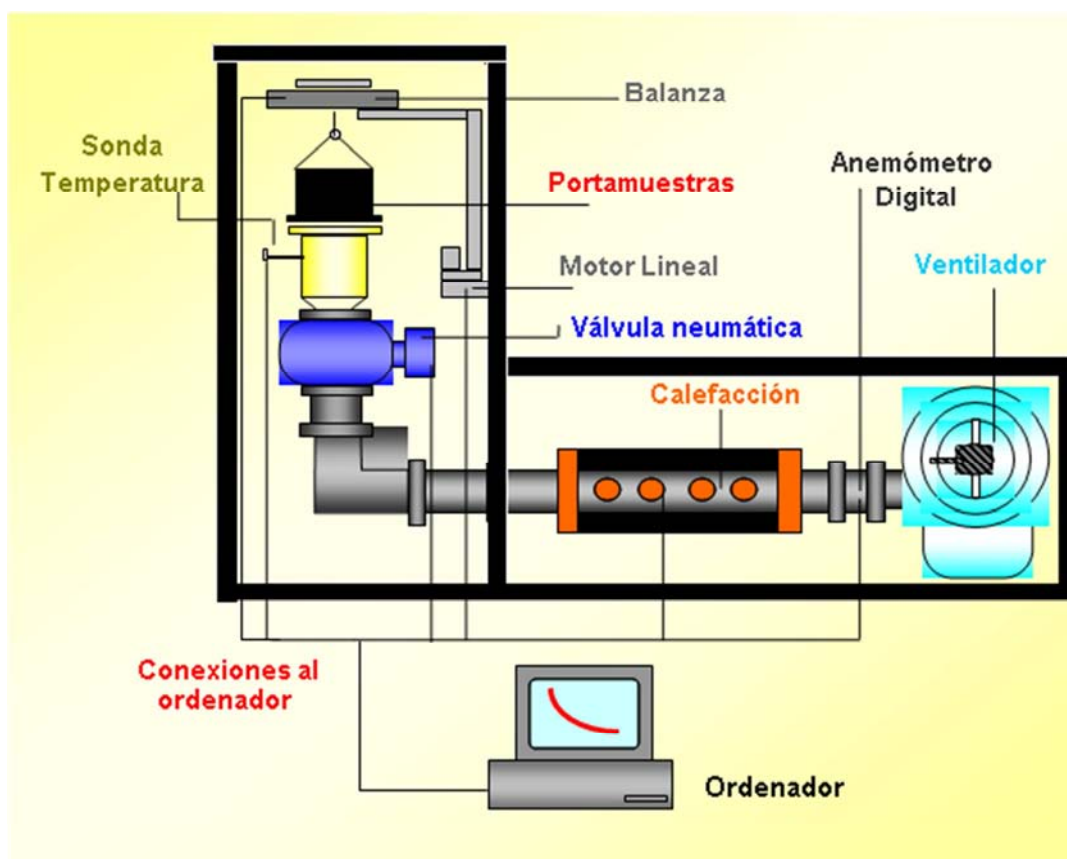


Figura 3.4. Secadero convectivo de vegetales a escala de laboratorio.

Sensor Ambiental

La temperatura y la humedad relativa del aire ambiente fueron registradas mediante un sensor (TG 80, Galltec+mela, Alemania) conectado al controlador de procesos (ONROM Sysmac CQM1).

Sistema de control y adquisición de datos

El control del secadero se realizó mediante una aplicación informática programada en LabView® (National Instruments, EEUU) (figura 3.5). La aplicación permite establecer las condiciones de operación del secadero

convectivo, mediante la selección de los valores de consigna de las variables (temperatura y velocidad del aire), el intervalo de tiempo inicial entre pesadas y los criterios de finalización de operación, que pueden ser, el tiempo de secado o la pérdida de peso de la muestra. Durante el secado, el programa genera un archivo de datos con toda la información relativa al proceso de secado, es decir, la evolución del peso de las muestras y, para cada medida de peso, la temperatura y la velocidad del aire de secado, y la temperatura y humedad relativa ambiental en ese momento. Se ha diseñado un sistema de comunicación ordenador-cuadro de control del secadero-instrumentación por medio de una tarjeta de conexión USB de adquisición de datos (NI USB-6525, National Instruments, EEUU). Mediante un puerto RS232 se establece la comunicación entre el ordenador y la balanza.

Puesta en marcha de la instalación

Al iniciarse el proceso, se regula la temperatura y la velocidad del aire hasta conseguir el punto de consigna. Se entiende que la temperatura se ha estabilizado, al mantenerse constante (± 0.1 °C) durante un mínimo de 1 min. Posteriormente se sitúa la muestra en el interior de la canastilla portamuestras de tal modo que no haya contacto entre ellas y constituyendo una monocapa (figura 3.6). El aire de secado, impulsado por la soplante a través del sistema de calefacción, atraviesa de manera perpendicular la superficie interior de la canastilla durante el proceso.

El sistema de adquisición automático de datos permite disponer de medidas del peso de la muestra a diferentes intervalos de tiempo. Para la realización de una medida de peso mediante el ordenador, se llevan a cabo las siguientes actuaciones:

- Desviación del aire.
- Elevación de la canastilla.
- Adquisición de dato de peso.
- Descenso de la canastilla.

- Restablecimiento del paso de aire a través del lecho.

El tiempo medio que se requiere para que se efectúe esta operación oscila entre 5 y 10 s. El proceso de secado se detiene automáticamente una vez alcanzada la pérdida de peso o el tiempo de consigna.



Figura 3.5. Aplicación informática en LabView para el control del secadero de vegetales a escala de laboratorio. Seguimiento del proceso de secado.



Figura. 3.6. Vista lateral y superior de la canastilla portamuestras del secadero de vegetales a escala de laboratorio.

3.1.3.2. Secadero convectivo de vegetales a escala piloto

La instalación de secado por aire caliente (figura 3.7), ubicada en los laboratorios del área de Ingeniería Química de la UIB, consta fundamentalmente de una estructura de aluminio en la cual se pueden distinguir cuatro componentes principales diferentes: sistema de calefacción, cámara de secado, sistema de ventilación y sistema de deshumidificación del aire.

Como fuente de energía utiliza cuatro calefactores de aceite de 750 W de la marca UFESA. Estas placas se encuentran conectadas a un potenciómetro para regular la temperatura en el interior de la cámara de secado. El intervalo de temperaturas de trabajo de la instalación se establece entre 30 y 75 °C. El sistema de ventilación está constituido por un ventilador de 0.75 CV y 1500 rpm. La cámara de secado tiene capacidad para una pila de nueve bandejas de 1 m², que descansan sobre una plancha de aluminio, y esta sobre una balanza METTLER Multirange KC/120. El aire pasa a través de la muestra con circulación horizontal. La puerta de acceso a la cámara de secado es de policarbonato, lo que facilita el control visual del proceso.



Figura 3.7. Secadero convectivo de vegetales a escala piloto.

La balanza está conectada a un terminal ID1 configurada para la manera operativa de pesada dinámica. Mediante una conexión RS/232 es capaz de transferir los resultados de las pesadas a un ordenador Hewlett Packard PV Vectra QS/20. De esta manera es posible obtener información sobre la variación del peso de la muestra durante el tiempo de secado. Para la obtención y almacenamiento de los datos de pesada se elaboró un programa informático en QuickBASIC. Para deshumidificar el aire de secado, es posible utilizar un deshumidificador de aire de la marca HOMEDRY.

3.1.3.3. *Cámara de maduración*

La cámara de secado-maduración a escala de laboratorio (figura 3.8), ubicada en los laboratorios del área de Ingeniería Química de la UIB, consta de cuatro microcámaras fabricadas con metacrilato, de dimensiones $1.25 \times 0.35 \times 0.40$ m³. Estas microcámaras disponen de un control de temperatura ($4-25 \pm 0.1$ °C) y de humedad relativa ($65-95 \pm 1\%$), así como de un sistema de pequeños ventiladores (velocidad del aire de 0.3 ± 0.1 m/s) que asegura la correcta distribución del aire.



Figura 3.8. Cámara de maduración a escala de laboratorio.

3.2. METODOLOGÍA ANALÍTICA

3.2.1. Zanahoria

Las determinaciones de humedad y actividad de agua se realizaron por triplicado, mientras que las extracciones de fibra y las extracciones para la determinación de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante se realizaron por duplicado.

3.2.1.1. Humedad

Para determinar el contenido de humedad en la zanahoria se siguió el procedimiento descrito por la AOAC número 934.06 (AOAC, 1997). Se secaron 3-5 g de la muestra en estufa de vacío (Vaciotem-T, Selecta, España) a 70 ± 2 °C hasta peso constante (24 h). A partir de la variación de peso se calculó el valor del contenido de humedad.

3.2.1.2. Actividad de agua

La medida de la actividad de agua de las muestras de zanahoria con diversos contenidos en humedad (desde 1.3 a 78.4% ss) se realizó con un termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw (Novasina, Suiza) (figura 3.9). Estos equipos miden la humedad relativa del aire de la cámara portamuestras a partir de la variación de la conductividad de un sensor de cloruro de litio. En el equilibrio, la humedad relativa de la cámara de secado coincide con la actividad de agua del producto.



Figura 3.9. Termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw (Novasina).

El equipo fue calibrado a 25 °C de acuerdo con el manual del fabricante y utilizando las siguientes sales estandarizadas: LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, NaCl, BaCl₂ y K₂Cr₂O₇. La actividad de agua se midió a cinco temperaturas 10, 20, 30, 40 y 50 °C.

3.2.1.3. *Carotenoides totales*

El contenido de carotenoides totales se ha determinado según la metodología descrita por Alasalvar et al. (2005). Se realiza la extracción con dimetil sulfóxido-acetona al 10% y la posterior determinación espectrofotométrica. Las extracciones para la medida de contenido de carotenoides se llevaron a cabo en muestras deshidratadas a diferentes temperaturas (40 a 90 °C) y con diferente contenido de humedad (7.3 a 0.5 kg/kg ss). La extracción se realizó a partir de zanahoria triturada (1.5±0.5 g) que se homogenizó durante 1 min a 10000 rpm usando un ultraturrax (IKA T25D, Alemania) con 80 ml acetona que contiene 10% de dimetil sulfóxido. Se almacenó a 4 °C durante 17 h en ausencia de luz. Se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min (ALC 4218, Italia), y se filtró con papel Whatman N° 4. El filtrado se enrasó a 100 ml con el disolvente de extracción y se procedió a la lectura espectrofotométrica a una longitud de onda de 450 nm usando un espectrofotómetro (Varian Cary 300 UV-Vis Bio, Australia). De cada extracto se realizaron triplicados de la medición de la absorbancia usando como blanco el disolvente de extracción. El contenido en carotenoides se cuantificó de acuerdo con la ecuación propuesta por Alasalvar et al. (2005) (ecuación 3.1). El resultado se ha expresado en base seca (mg/g ss).

$$\text{Carotenoides totales (mg / g ss)} = \frac{\text{Abs}_{\text{max}}}{250} \times \frac{25 \text{ ml acetona} \times \text{dilución}}{\text{peso de muestras (g)} \times (100 - W(\% \text{ bh}))} \times 100 \quad [3.1]$$

3.2.1.4. *Extracto metanólico*

Se realizó una extracción metanólica según la metodología descrita por Heredia y Cisneros-Zevallos (2009). Muestra triturada (2.50±0.25 g) se homogenizó usando un ultraturrax (Ika T25D, Alemania) durante 2 min a 13500 rpm con 10 ml de metanol, hasta obtener una consistencia uniforme. Posteriormente se conservó a 4 °C durante un mínimo de 17 h. El homogeneizado se centrifugó durante 15 min a 4000 rpm. El sobrenadante se filtró con papel

Whatman N° 4 y se almacenó a 4 °C en oscuridad hasta su análisis. A partir de los extractos obtenidos se determinó el contenido en polifenoles totales y la actividad antioxidante.

3.2.1.5. Polifenoles totales

La determinación del contenido de polifenoles totales se llevó a cabo mediante espectrofotometría de acuerdo al método de cuantificación de fenoles Folin-Ciocalteu, según el método adaptado a microplacas de 96 pocillos descrito por Sulaiman et al. (2011).

Una alícuota de 25 µl de extracto metanólico se diluyó con 80 µl de agua destilada, se le adicionaron 5 µl del reactivo Folin-Ciocalteu y se incubó durante 5 min a temperatura ambiente. La reacción se detuvo mediante la adición de 80 µl de Na₂CO₃ al 7.5% p/v. Se leyó la absorbancia a 745 nm cada 5 min, durante 30 min usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia), empleando como blanco de reacción el disolvente de extracción (25µl de metanol). El contenido en polifenoles totales se cuantificó usando una curva de calibración de ácido gálico (0-0.6 mg/ml), expresándose el resultado como mg de ácido gálico/g ss.

3.2.1.6. Actividad antioxidante

A partir de los extractos metanólicos se determinó la actividad antioxidante mediante el método CUPRAC (Copper Reduction Assay). Este método se basa en la utilización del reactivo cobre (II)-neocuprina [Cu(II)-Nc] como agente oxidante cromogénico. El reactivo de CUPRAC se prepara mezclando proporciones de volúmenes iguales (1:1:1) de CuCl₂ (10 mM), solución de neocuproína 7.5 mM y acetato de amonio (pH 7) (Apak et al., 2004).

En microplacas de 96 pocillos, se añadieron 190 µl del reactivo de CUPRAC, se incubó a 25 °C durante 10 min y se añadió 10 µl de extracto metanólico de las muestras de zanahoria. Se leyó la absorbancia a 450 nm a los 30 min usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia) frente a un blanco de reactivo. La actividad antioxidante se determinó

usando una curva estándar de trolox (análogo hidrosoluble de la vitamina E) en un rango de concentración de 0 a 0.7 mM. Los resultados se expresaron en mg trolox/100 g ss.

3.2.1.7. Propiedades funcionales

El hinchamiento, la capacidad de retención de agua y la capacidad de retención de lípidos, se analizaron utilizando la metodología descrita por Garau et al. (2007) en el concentrado de fibra alimentaria de zanahoria. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

Hinchamiento

Se pesaron 200 mg de concentrado de fibra y se introdujeron en una probeta de 10 ml con agua destilada durante un período de 16 h. Posteriormente se midió el volumen que adquirió la fibra, expresando el resultado como ml/g concentrado de fibra.

Capacidad de retención de agua

Se pesaron 200 mg de concentrado de fibra y se suspendieron en 10 ml de agua destilada durante 24 h. Pasado este tiempo se sometió a centrifugación a 2000 g durante 25 min. Se decantó la fase líquida, y se pesó la parte sólida correspondiente a la fibra con el agua retenida. La cantidad de agua retenida se expresó como g/g concentrado de fibra.

Capacidad de retención de lípidos

Se determinó en 200 mg de concentrado de fibra las cuales se mezclaron con 10 ml de aceite vegetal y se dejó reposar durante 24 h. A continuación se centrifugó a 2000g durante 20 min. El exceso de aceite se decantó. El resultado se expresó en g/g concentrado de fibra.

3.2.1.8. Fibra alimentaria: contenido y composición química

Con el objeto de determinar el contenido en fibra y la composición de los principales tipos de polisacáridos presentes en el concentrado de fibra alimentaria de zanahoria se procedió a la extracción de los polisacáridos (material procedente

de las paredes celulares), mediante su precipitación en alcohol. La utilización del residuo insoluble en alcohol como método de cuantificación de fibra alimentaria sólo es adecuada para frutas y hortalizas que presentan bajo contenido en almidón debido a que éste precipita junto a los demás polisacáridos.

El residuo insoluble en alcohol se obtuvo a partir del concentrado de fibra de zanahoria, para ello se mezcló con etanol-agua hasta conseguir una mezcla al 85% de etanol y se homogeneizó mediante un Ultraturrax (Diox 600, Heidolph, Alemania). La solución se filtró al vacío utilizando filtros Whatman GF/C (filtro de microfibra de vidrio, libre de celulosa). El filtrado se descartó y el residuo se suspendió nuevamente en etanol al 85%. Esta operación se repitió con etanol absoluto y acetona. El disolvente se evaporó a temperatura ambiente, dejando un residuo insoluble en alcohol, formado mayoritariamente por los componentes que forman las paredes celulares de la zanahoria (figura 3.10).

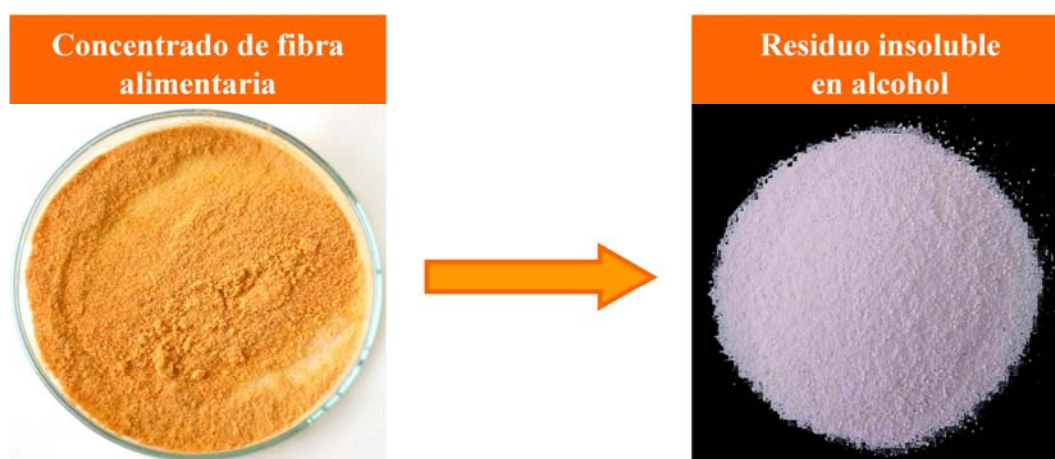


Figura 3.10. Obtención del residuo insoluble en alcohol a partir del concentrado de fibra de zanahoria.

Con el objetivo de comprobar la posible presencia de almidón resistente, las muestras fueron teñidas con una solución de I_2/KI y se examinaron utilizando el microscopio óptico.

El residuo insoluble en alcohol ha sido la materia sobre la cual se han realizado las determinaciones de contenido en azúcares neutros y ácidos urónicos.

Azúcares neutros

Los azúcares, unidades básicas de los diferentes tipos de polisacáridos que forman las pears celulares primarias de las zanahorias, se liberaron mediante un proceso de hidrólisis ácida según la metodología descrita por Femenia et al. (2009). El residuo insoluble en alcohol (5 mg) se mezcló con H₂SO₄ 12 M y se incubó durante 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó agua hasta diluir el medio a una concentración de H₂SO₄ 1 M y se incubó a 100 °C durante 2.5 h produciéndose así la hidrólisis total de los diferentes tipos de azúcares (condiciones de hidrólisis Saeman).

Una vez las muestras fueron hidrolizadas, a cada una de ellas se les añadió una cantidad conocida de 2-deoxyglucosa (200 µg) como patrón interno, con el objetivo de determinar de forma cuantitativa la presencia de ramnosa, fucosa, arabinosa, xilosa, manosa, galactosa y glucosa.

Seguidamente, las muestras fueron neutralizadas con NH₃ 25%, y mezcladas con NH₃ 3 M que contenía NaBH₄ como agente reductor, así se conseguía la rotura de los ciclos que presentan los azúcares en su estructura y su paso a alditoles (reducción del grupo aldehído a alcohol). Posteriormente, las muestras fueron incubadas durante 1 h a 30 °C. Una vez enfriadas se añadió 1-metil-imidazol, como catalizador, y anhídrido acético, homogeneizando e incubando a 30 °C durante 30 min. De esta forma se consigue el paso a alditol acetatos, compuestos detectables mediante cromatografía de gases. Estos compuestos fueron extraídos mediante la utilización de diclorometano. La fase orgánica con los alditoles acetatos fue separada mediante centrifugación (1 min a 2000 rpm), para posteriormente eliminar la fase acuosa por aspiración. Posteriormente, las muestras se llevaron a sequedad mediante una corriente de argón a 40 °C.

Los azúcares neutros, derivatizados y convertidos en sus correspondientes alditol acetatos, fueron separados isotérmicamente a 220 °C mediante cromatografía de gases. La columna capilar utilizada era del tipo OV225 con 3% Chromosorb WHP 100/120 (Hewlett-Packard 5890 A, Waldbronn, Alemania).

Se utilizó argón como gas portador con un caudal de 20 ml/min. Las temperaturas del inyector y del detector FID se programaron a 230 °C y 240 °C, respectivamente.

Ácidos urónicos

El residuo insoluble en alcohol (5 mg) se mezcló con H₂SO₄ 12 M y se incubó a durante 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó agua hasta diluir el medio a una concentración de H₂SO₄ 1 M y se incubó a 100 °C durante 1 h.

El contenido de ácidos urónicos se determinó usando un método colorimétrico (Femenia et al., 2009). La recta de calibrado se obtuvo utilizando como patrón ácido galacturónico disuelto en ácido benzoico saturado.

3.2.2. Análisis fisicoquímico, microbiológico y sensorial de sobrasada

Para la realización de los análisis fisicoquímicos y microbiológicos se utilizaron dos piezas de cada lote, y cada análisis se llevó a cabo por triplicado.

3.2.2.1. Humedad

El contenido de humedad se determinó a partir de la formación de una pasta con 5 g de sobrasada, 5 g arena de mar y alcohol etílico 96% (v/v) para ayudar a la disgregación de las muestras. A continuación se secó en estufa a 102±2 °C hasta peso constante (ISO R-1442). A partir de la variación de peso se calculó el valor del contenido de humedad.

3.2.2.2. Cenizas

El contenido en cenizas en sobrasada se determinó de forma gravimétrica, utilizando una estufa mufla (Select-Horn, Selecta, España) a 550 °C hasta peso constante, según Norma ISO R-936.

3.2.2.3. Color

La determinación física del color, se realizó con un colorímetro Minolta croma meter CR-300 (Minolta Camera Co., Japón) con componente especular

incluido, iluminante C, y un observador con un ángulo de 2° como sistema de referencia. Para cada muestra, se cortaron 4 lonchas centrales de 2 cm de grosor y se realizaron un total de 8 medidas en diferentes zonas de cada una de ellas. Se utilizaron las coordenadas CIELab*, determinándose los valores de L*, a* y b*. El parámetro ΔE (ecuación 3.2) se utilizó para comparar las variaciones de color con respecto a una muestra control.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta(L^* - L_0^*)^2 + \Delta(a^* - a_0^*)^2 + \Delta(b^* - b_0^*)^2} \quad [3.2]$$

3.2.2.4. Actividad de agua

La medida de la a_w de las muestras de sobrasada se realizó a 25 °C, usando un termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw (Novasina, Suiza) (figura 3.9) utilizando 3-4 g de sobrasada y siguiendo la misma metodología descrita en el apartado 3.2.1.2.

3.2.2.5. pH

La medida de pH en la sobrasada se realizó usando un pH-metro digital (micro pH 2002, Crison, España) previamente calibrado, sobre una mezcla homogénea de 5 g de sobrasada y 5 ml de agua destilada (ISO R-1443).

3.2.2.6. Perfil de textura: trabajo de compresión y dureza

El análisis de perfil de textura se realizó mediante una máquina universal de ensayos mecánicos (Zwisch Z-100, Alemania). Cuatro lonchas de la zona central de cada muestra de sobrasada de 25.0 ± 0.6 mm de espesor y 47.5 ± 0.3 mm de diámetro se comprimieron 10 mm, hasta un 40% respecto a su altura original. Se utilizó una velocidad de compresión de 0.5 mm/s y una célula de carga cilíndrica (136 mm de diámetro) de 100 kN y una precarga de 3 N. A partir de las curvas obtenidas se determinaron la dureza (H) (corresponde al valor de la fuerza máxima alcanzada durante la primera compresión) y el trabajo de compresión (CW) (trabajo realizado para llegar al 40% de compresión).

3.2.2.7. *Microestructura*

Se tomaron cubos de 1 cm de arista de las diferentes muestras de sobrasada y se fijaron en formaldehído al 10% (v/v) durante 24 h, se lavaron con agua destilada durante 20 min y se deshidrataron mediante sucesivas inmersiones en soluciones de etanol:agua 50, 70, 95, 95, 95, 100, 100 y 100% (v/v), respectivamente. El etanol de la muestra se retiró posteriormente mediante lavados con xileno absoluto. El tiempo necesario para el lavado de la muestra con cada concentración de etanol y xileno absoluto fue de aproximadamente 90 min por solución.

Finalmente, la muestra se sumergió en parafina a 60 °C durante 3 h (Kerdpi boon et al., 2007). Las muestras incluidas en parafina se cortaron con un microtomo (Finesse® 325, Thermo Shandon, China) en láminas de 4-5 µm de espesor y se fijaron en un portaobjetos. Con el fin de resaltar las estructuras celulares, las muestras se tiñeron con hematoxilina-eosina. Finalmente, las imágenes microestructurales se obtuvieron con un microscopio óptico (modelo BX60FS, Olympus, Japón) a un aumento de 200×.

3.2.2.8. *Proteína*

El contenido en proteína se determinó mediante el método Kjeldahl. Se basa en la digestión de 1.5 g de sobrasada con ácido sulfúrico empleando como catalizador sulfato de cobre (II) y selenio. La posterior destilación del amonio formado y la valoración de éste con ácido clorhídrico 0.1 N se realizó con un equipo Kjeltac 1035/38 (Tecator) calculando la cantidad de proteína presente en la muestra, como nitrógeno total×6.25 (ISO R-937).

3.2.2.9. *Nitrógeno no proteico*

El contenido en nitrógeno no proteico (NNP) se determinó según la metodología descrita por Monin et al. (1997) con pequeñas modificaciones. Unos 5 g de sobrasada se homogeneizaron con 50 ml de agua destilada mediante un homogenizador (Heidolph DIAX 600, Alemania) durante 3 min a 13500 rpm. La mezcla se mantuvo a 40±1 °C durante 1 h. El material insoluble se separó por

centrifugación a 3000 g durante 15 min a 4 °C. El sobrenadante se filtró empleando papel Whatman N° 40 y se enrasó a 50 ml con agua destilada. Una alícuota de 25 ml se mezcló con 10 ml de ácido tricloroacético del 35% (p/v) durante 30 min, el material insoluble se separó por centrifugación a 3000g durante 30 min a 4 °C. El sobrenadante se filtró utilizando papel Whatman N° 40 y se usó para la determinación de nitrógeno mediante el método Kjeldahl.

3.2.2.10. *Microorganismos lipolíticos*

Se realizó el recuento de microorganismos lipolíticos mediante la técnica de recuento en placa de profundidad, utilizando como medio de cultivo tributirina agar, incubando a 30 °C durante 72 h.

Para la preparación de la muestra se pesó, en condiciones asépticas, 10 g de un homogeneizado de sobrasada y se introdujo en una bolsa de plástico estéril. Se añadieron 90 ml de solución Ringer estéril (Oxoid) y se homogeneizó durante 90 s con un homogeneizador de paletas (Stomacher 400, Reino Unido). De este homogeneizado se realizaron una serie de 10 diluciones con solución Ringer estéril. Las colonias con actividad lipolítica se identificaron en las placas por ser las que presentaban un halo claro a su alrededor. El resultado del recuento de bacterias se expresó como unidades formadoras de colonia por g de sobrasada (ufc/g sobrasada).

3.2.2.11. *Grasa*

El contenido total de lípidos de la sobrasada, se determinó gravimétricamente según la norma ISO R-1443, mediante extracción con éter-dimetileter (1:1) utilizando un equipo Soxhlet (Soxtec 1043, Tecator, Suecia).

3.2.2.12. *Ácidos grasos libres*

La concentración de ácidos grasos libres se determinó según la metodología descrita por Kishiro y Yasuda (1988). Se basa en combinar fases sucesivas de extracción con solventes orgánicos y posterior determinación de los ácidos grasos libres individuales por cromatografía de gases. La grasa se extrajo

de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 3.2.2.11. La grasa extraída se almacenó en atmósfera inerte (Argón) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la determinación de los ácidos grasos libres. De la grasa extraída se pesaron unos 30-50 mg, se añadieron 15 μg de ácido heptadecanoico (C17:0) como patrón interno, y se disolvieron en 4 ml de metanol-agua (3:1), 5 ml de hexano y 1 ml de H_3PO_4 (1 M). La mezcla se agitó vigorosamente y se centrifugó durante 2 min a 2000 rpm. La fase de hexano se lavó dos veces con 2 ml de H_3PO_4 0.1 M. Se transfirió la parte superior de hexano a un tubo de centrífuga cónico y se añadió 65 μl de solución 0.2 M de hidróxido de tri-metil-fenil-amonio (TMAH). Una alícuota de 60 μl del extracto de TMAH (fase inferior) se colocó en un vial de volumen reducido y se añadió 20 μl de mezcla de metil-propionato:metanol (1:2). La muestra (1 μl) se inyectó en la columna de cromatografía gas-líquido en que los ácidos grasos libres fueron instantáneamente esterificados. Los patrones de lípidos utilizados fueron una mezcla de ésteres metílicos de los siguientes ácidos grasos: araquidónico, behénico, elaídico, linoleico, linolénico, mirístico, oleico, palmítico, esteárico, araquidónico y palmitoleico de pureza superior al 98%. Los ácidos grasos libres se separaron y analizaron en un cromatógrafo de gases HP 5890 equipado con un detector de ionización de llama (FID) e inyector split/splitless. Se utilizó una columna capilar (30m \times 0.25 mm \times 0.2 μm) SPTM-2330 (Supelco Inc., EEUU). La temperatura del horno se mantuvo a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 min, seguida de un aumento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniéndose esta temperatura durante 35 min. La temperatura del inyector fue de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura del detector de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el caudal del gas portador (helio) fue de 1.5 ml/min.

3.2.2.13. Evaluación sensorial

Se realizó un análisis hedónico de las muestras según la metodología descrita por Fernández-López et al. (2008) con algunas modificaciones. Un panel de catadores no expertos formado por 10 miembros se utilizó para evaluar sensorialmente las muestras de sobrasadas teniendo en cuenta las siguientes características: olor, sabor (acidez), aroma, aspecto visual (color), textura y valoración global. Los panelistas evaluaron las muestras utilizando una hoja de

cata, empleando una escala de 0-4, 0 = malo y 4 = excelente. Se realizó una sesión de preparación antes de la prueba para que cada panelista pudiese entender y reconocer cada atributo. Las pruebas sensoriales se realizaron bajo luz natural. La aceptación general de la sobrasada se cuantificó mediante la adición de las puntuaciones obtenidas al valorar las diferentes características. Los resultados se expresaron como %, teniendo como referencia la puntuación obtenida por la muestra control.

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

En este trabajo se plantearon dos series de experimentos. Por un lado, se han diseñado experimentos de secado de zanahoria en vistas a determinar las condiciones óptimas del proceso que permitan obtener un concentrado de fibra de zanahoria de calidad. Y por otro, experimentos diseñados con el objetivo de evaluar el efecto de la incorporación del concentrado de fibra de zanahoria en el proceso de maduración-secado de sobrasada.

3.3.1. Experimentos para la obtención del ingrediente funcional

3.3.1.1. Determinación de la isoterma de sorción

Se llevó a cabo la deshidratación de muestras de zanahoria con geometría laminar a 60 ± 1 °C y 1.5 ± 0.2 m/s en el secadero a escala de laboratorio hasta alcanzar diferentes contenidos en humedad final (entre 1.3 a 78.4% ss). Las condiciones ambientales fueron de 25 ± 2 °C y 43 ± 5 % HR. A estas muestras, una vez homogeneizadas, se les determinó la actividad de agua a diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 y 50 °C) de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 3.2.1.2.

3.3.1.2. Evaluación de la contracción de volumen

Se secaron en el secadero de laboratorio muestras cilíndricas de zanahoria a 60 ± 1 °C y 3.8 ± 0.3 m/s hasta humedades comprendidas entre 7.3 ± 0.5 kg/kg ss y 0.5 ± 0.03 kg/kg ss. La contracción del volumen aparente se determinó por inmersión de cinco cilindros de zanahoria en agua destilada en una probeta de

100±1 ml, midiéndose el cambio de volumen. La longitud de los cilindros de zanahoria se determinó por medición directa con un calibre (±0.05 mm) (figura 3.11). Las determinaciones del volumen y longitud se realizan antes, durante y al finalizar el proceso de secado. Se supuso que los cilindros de zanahoria no cambiaron de forma durante el secado. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

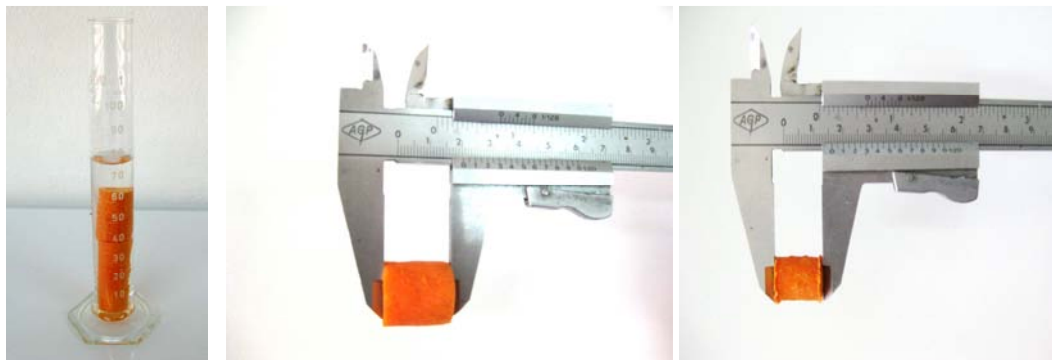


Figura 3.11. Medida del volumen y longitud de las muestras durante el secado por aire caliente de cilindros de zanahoria.

3.3.1.3. Influencia de la temperatura sobre las curvas de secado

La variación de la humedad de las muestras con el tiempo se obtuvo a partir de la evolución del peso de las muestras durante el secado y de la humedad inicial de las mismas.

Con el objeto de determinar la influencia de la temperatura del aire sobre las curvas de secado de cilindros de zanahoria, se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C) y velocidad de aire constante (3.8±0.3 m/s) en el secadero de vegetales a escala de laboratorio, siendo las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa de 29±1 °C y 48±5%. La duración de los experimentos de secado se prolongó hasta alcanzar una pérdida de peso de aproximadamente el 80% del peso inicial de la muestra, que coincide con un contenido de humedad final de unos 0.5 kg/kg ss.

3.3.1.4. *Influencia de la temperatura sobre la calidad*

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre los compuestos considerados determinantes de la calidad, se secaron cilindros de zanahoria, con el objetivo de obtener muestras con diferente contenido de humedad final (entre 7.3 y 0.5 kg/kg ss). Los experimentos se realizaron en el secadero de vegetales a escala laboratorio a 40, 50, 60, 70, 80, 90 °C y con una velocidad del aire de 3.8 ± 0.3 m/s. Cada lote de muestras, correspondiente a una temperatura de secado y a un tiempo, estaba constituido por 15 piezas cilíndricas. Los cilindros se almacenaron al vacío a 4 °C hasta el posterior análisis de contenido de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante (figura 3.12).



Figura 3.12. Muestras de zanahoria para evaluar la influencia de la temperatura sobre los parámetros de calidad.

3.3.1.5. *Obtención del concentrado de fibra*

Para obtener concentrado de fibra de zanahoria en cantidades suficientes para su posterior utilización como ingrediente funcional en la elaboración de sobrasada se llevó a cabo el secado en la instalación a escala piloto descrito en el apartado 3.1.3.2. La materia prima fue acondicionada a geometría de lámina. Las condiciones de secado fueron 60 ± 1 °C y 1.5 ± 0.1 m/s. El contenido de humedad inicial de las zanahorias fue de 7.17 ± 0.02 kg/kg ss y se deshidrataron hasta un contenido de humedad de 0.07 ± 0.01 kg/kg ss. La muestra deshidratada se trituró y tamizó hasta un tamaño de partícula inferior a 0.355 mm y superior a 0.180 mm (figura 3.13).



Figura 3.13. Obtención del concentrado en fibra alimentaria de zanahoria.

3.3.2. Experimentos de incorporación del concentrado de fibra en sobrasada

La elaboración de las sobrasadas se realizó según la metodología descrita en el apartado 3.1.2.2. Se elaboraron 5 lotes de sobrasada cada uno con distintos contenidos en concentrado de fibra de zanahoria (% p/p): S0 o control (0%), S3 (3%), S6 (6%), S9 (9%) y S12 (12%). Las características de las piezas obtenidas fueron de 47.5 ± 0.5 mm de diámetro, 250 ± 10 mm de longitud, con un peso medio de 430 ± 61 g.

La etapa de secado-maduración se desarrolló en condiciones controladas de temperatura (12 ± 2 °C) y humedad del aire ($75 \pm 5\%$) en las microcámaras descritas en el apartado 3.1.3.3 durante 53 días.

Doce sobrasadas de cada lote se utilizaron para realizar el seguimiento de los parámetros indicativos de la maduración: humedad, cenizas, color, a_w , pH, dureza, trabajo de compresión, microestructura, proteína, nitrógeno no proteico, microorganismos lipolíticos, grasa y ácidos grasos libres. Los análisis se realizaron al inicio del proceso de maduración (0 días), a los 7, 14, 21, 28 y 49 días, utilizándose para cada tiempo dos sobrasadas de cada lote. Al final de la maduración se realizó sobre 2 sobrasadas de cada lote la evaluación sensorial.

Con el objeto de determinar la influencia de la incorporación del concentrado de fibra alimentaria sobre las curvas de secado de sobrasada, se determinó la pérdida de agua durante el secado mediante pesadas diarias de tres sobrasadas de cada lote hasta el final del proceso de maduración. La variación de la humedad de las muestras de sobrasada con el tiempo se obtuvo a partir de la

evolución del peso de las muestras durante el secado y de la humedad inicial de las mismas.

3.4. MODELIZACIÓN

3.4.1. Isotermas de sorción

Para la modelización de las isotermas de sorción de zanahoria se utilizaron los modelos empíricos de Halsey (ecuación 1.5), de Henderson (ecuación 1.6), y de Iglesias-Chirife (ecuación 1.7); el modelo semiempírico de Oswin (ecuación 1.8) y el modelo teórico de GAB (ecuación 1.9).

La identificación de los parámetros de los modelos propuestos para simular las isotermas de sorción de zanahoria a diferentes temperaturas se realizó empleando la herramienta “NonlinearsRegress” del paquete Nonlinear Regression del software Mathematica 6.0 (Wolfram Research, Inc., EEUU), que permite identificar los coeficientes de una regresión no lineal, así como calcular mediante mínimos cuadrados los errores estándar asociados a los parámetros y los residuos.

3.4.2. Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas se determinaron a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron y del modelo de GAB, mediante la representación del $\ln(a_w)$ frente a $1/T_{\text{abs}}$ (ecuación 1.7) para diferentes contenidos en humedad. Se determinó a partir de la pendiente ($Q_n^{\text{st}}/\mathfrak{R}$), el valor del calor isostérico neto de sorción (Q_n^{st}) y de la intersección con el eje de ordenadas (S_d/\mathfrak{R}), la entropía diferencial (S_d).

3.4.3. Contracción de volumen

Para representar la reducción de la longitud y del volumen de las muestras con el contenido de humedad se utilizaron las ecuaciones 3.3 y 3.4.

$$\frac{L}{L_0} = a_L W + b_L \quad [3.3]$$

$$\frac{V}{V_0} = a_v W + b_v \quad [3.4]$$

3.4.4. Cinéticas de secado

A continuación se muestra el modelo utilizado para la descripción matemática de las curvas de secado, el método de optimización usado para la identificación paramétrica, para el cálculo de la bondad de los ajustes y, finalmente, para el análisis estadístico de los resultados.

3.4.4.1. Modelo difusivo

Las ecuaciones de gobierno representativas del transporte de materia se obtuvieron a partir del planteamiento del balance microscópico de materia en un volumen de control y aplicando la ley de Fick. En las ecuaciones 3.5 y 3.6 se muestran las expresiones obtenidas para las geometrías de cilindro finito y cilindro infinito, respectivamente. Como hipótesis se consideró la difusividad efectiva únicamente dependiente de la temperatura, y el sólido como un sistema homogéneo e isótropo.

$$\frac{\partial W_1(r, x, t)}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 W_1(r, x, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W_1(r, x, t)}{\partial r} \right) + D_{ef} \left(\frac{\partial^2 W_1(r, x, t)}{\partial x^2} \right) \quad [3.5]$$

$$\frac{\partial W_1(r, t)}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 W_1(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W_1(r, t)}{\partial r} \right) \quad [3.6]$$

Se admitió la hipótesis de que la transferencia de energía entre el aire y el sólido es muy rápida, por lo cual el material alcanza rápidamente la temperatura del aire.

Se consideró como condición inicial que la humedad del producto en el instante inicial del proceso de secado es la misma en todos sus puntos (ecuaciones 3.7 y 3.8 para el cilindro finito y el cilindro infinito, respectivamente).

$$W_1(r, x, t)|_{t=0} = W_0 \quad [3.7]$$

$$W_1(r, t)|_{t=0} = W_0 \quad [3.8]$$

Como condiciones de contorno, por un lado se consideraron las relacionadas con la simetría del sólido, ecuaciones 3.9 y 3.10 para la geometría de cilindro finito y ecuación 3.11 para la geometría de cilindro infinito; y por el otro, que en la superficie del sólido, el transporte de materia es convectivo, ecuaciones 3.12 y 3.13 para la geometría de cilindro finito y ecuación 3.14 para cilindro infinito.

$$\left. \frac{\partial W_1(r, x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad [3.9]$$

$$\left. \frac{\partial W_1(r, x, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad [3.10]$$

$$\left. \frac{\partial W_1(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad [3.11]$$

Estas expresiones reflejan que el flujo de agua que llega a la superficie del sólido por difusión se transfiere al aire por convección. El movimiento del agua hasta la superficie del sólido se describe con la difusividad efectiva (D_{ef}), mientras que el coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}) describe el paso del agua a la fase gaseosa.

$$t > 0 \rightarrow -D_{ef} \rho_{ss} \frac{\partial W_1(R, x, t)}{\partial r} = k_{cp} (\varphi_s - \varphi_\infty) \quad [3.12]$$

$$t > 0 \rightarrow -D_{ef} \rho_{ss} \frac{\partial W_1(r, X, t)}{\partial X} = k_{cp} (\varphi_s - \varphi_\infty) \quad [3.13]$$

$$t > 0 \rightarrow -D_{ef} \rho_{ss} \frac{\partial W_1(R, t)}{\partial r} = k_{cp} (\varphi_s - \varphi_\infty) \quad [3.14]$$

3.4.4.2. Tratamiento numérico de las ecuaciones de transporte

La ecuación diferencial en derivadas parciales, representativa del modelo propuesto para el secado de sólidos con geometría cilíndrica, se resolvió mediante dos métodos diferentes dependiendo si se tiene en cuenta la contracción de volumen, o se considera despreciable este efecto.

Método de separación de variables

Al considerar condiciones de contorno fijas se resolvió el problema analíticamente utilizando el método de separación de variables, expresando la humedad de forma adimensional según la ecuación 3.15. Para una geometría de cilindro infinito, la ecuación representativa de la evolución del contenido de humedad local durante el secado se puede escribir según la ecuación 3.16 (Crank, 1975).

$$\Psi(r, t) = \frac{W_1(r, t) - W_e}{W_0 - W_e} \quad [3.15]$$

$$\Psi(r, t) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{2J_1(\gamma_v)}{\gamma_v [J_0^2(\gamma_v) + J_1^2(\gamma_v)]} \times \exp\left[-\gamma_v^2 \frac{D_{ef}}{R^2} t\right] \times J_0\left(\gamma_v \frac{r}{R}\right) \quad [3.16]$$

Siendo:

$$\gamma_v \frac{J_1(\gamma_v)}{J_0(\gamma_v)} - \frac{k_c R}{D_{ef}} = 0 \quad [3.17]$$

$$k_{cp} = \frac{P_s M_w}{0.082 (\text{atm m}^3 / (\text{K kmol})) T_{abs}} k_c \quad [3.18]$$

Donde γ_v representan las sucesivas soluciones de la ecuación 3.17. Los contenidos en humedad medios se calcularon a partir de los valores de la humedad local. Se determinó la humedad local considerando 15 subvolúmenes homogéneamente distribuidos y un número suficiente de términos de la solución en serie de manera que la diferencia entre dos términos consecutivos fuera inferior al 1%.

Método numérico de elementos finitos (MEF).

En aquellos casos en que las condiciones de contorno se consideraron móviles, la ecuación diferencial se resolvió mediante el método de elementos finitos. La aplicación de este método supone, la discretización del dominio en subdominios denominados elementos. En el caso de un cilindro finito al ser un problema bidimensional, el dominio se dividió en subdominios según las direcciones de transferencia de materia (r, x).

La herramienta COMSOL Multiphysics® 3.5 (COMSOL AB., Suecia) se utilizó para resolver, aplicando el método de elementos finitos, el conjunto de ecuaciones en derivadas parciales que definen el modelo difusivo aplicado a un cilindro finito (ecuaciones 3.3, 3.4, 3.5, 3.7, 3.9, 3.10, 3.12 y 3.13).

3.4.5. Cinéticas de degradación de los atributos de calidad de la zanahoria

Con el objetivo de modelizar las cinéticas de degradación de cada atributo de calidad se utilizó el modelo de Weibull (ecuación 3.19).

$$C_w = C_{w0} \exp \left[- \left(\frac{t}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad [3.19]$$

Las constantes α y β son los parámetros del modelo. El parámetro α se interpretó como una constante de reacción cinética y se consideró dependiente de la temperatura de acuerdo con una ecuación de tipo Arrhenius (3.20).

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{E_a}{\mathfrak{R} T_{\text{abs}}} \right) \quad [3.20]$$

3.4.6. Identificación paramétrica

Los parámetros de los modelos, difusivo y de Weibull, se identificaron usando la función “nlinfit” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU), que permite estimar los coeficientes de una regresión no lineal así como el error estándar asociado a cada coeficiente utilizando el método de mínimos cuadrados, de acuerdo al algoritmo de Gauss-Newton con las modificaciones de Levenberg-

Marquardt para la convergencia global (The MathWorks, 2007). Las funciones “nlparci” y “nlpredci” se utilizaron para calcular los intervalos de confianza para los parámetros estimados y los intervalos de confianza de las respuestas.

3.4.7. Cambios físico-químicos durante el proceso de secado-maduración de la sobrasada

Del conjunto de resultados obtenidos mediante el estudio del proceso de secado-maduración de la sobrasada, se seleccionaron para su modelización-optimización mediante la RNA aquellos parámetros físico-químicos que se consideraron más representativos del proceso de maduración y que experimentaron mayores variaciones con el tiempo de maduración y la adición del ingrediente funcional.

La arquitectura de la RNA desarrollada consistió en una red multicapas, con conexiones hacia delante y entrenada mediante un algoritmo de retropropagación. Este es un tipo de red de aprendizaje supervisado que se basa en un algoritmo de gradientes descendentes (algoritmo LMS Widrow-Hoff) con el fin de minimizar el error. Se utilizó la herramienta Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU) para crear y entrenar la red neuronal, mediante el uso de la función “newff” y la función “train”, respectivamente. Los parámetros de la red fueron el peso de las conexiones entre neuronas y el valor umbral (bias) para cada neurona en la capa oculta y de salida. Se investigó el número de capas ocultas (entre 1 y 2) y número óptimo de neuronas de la capa oculta (entre 2 y 10) dependiendo del parámetro modelizado, así como las funciones de transferencia entre las capas (“tansig”, “logsig” y “purelin”). Los demás parámetros de la red neuronal se tomaron por defecto de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU).

Los valores de los parámetros de la red se actualizaron mediante el entrenamiento de la misma, minimizando la diferencia entre los valores de salidas y de entrada mediante una combinación de errores medios cuadrados y pesos. El método bayesiano de regularización se aplicó durante el entrenamiento

de la red neuronal para evitar el problema de sobreajuste (Aggarwal et al., 2005). Este método actualiza los valores de peso y el sesgo de acuerdo con la optimización de Levenberg-Marquardt, que minimiza una combinación de errores medios cuadrados y el peso, y luego determina la combinación correcta para producir una red que sea capaz de generalizar.

3.5. OPTIMIZACIÓN

3.5.1. Obtención del ingrediente funcional (concentrado de fibra alimentaria): Temperatura de secado óptima

Con el objeto de establecer la temperatura óptima de secado que permita minimizar las pérdidas de compuestos de interés, se plantearon dos funciones objetivo. La primera (FO1, ecuación 3.21) presenta un mínimo a la temperatura de secado para la cual, para un contenido de humedad final determinado, la degradación de un parámetro de calidad determinado es mínima. Y una segunda función objetivo (FO2, ecuación 3.22), que presenta un mínimo, para un contenido de humedad final determinado, a la temperatura correspondiente a la mínima suma de las pérdidas relativas de los atributos considerados. Para cada humedad final deseada se estimará el tiempo de secado mediante el modelo difusivo propuesto, y para ese tiempo, la concentración de cada atributo de acuerdo al modelo de Weibull.

$$FO1 = \left[\frac{C_0^i}{C^i} \right]_{w_f} \quad [3.21]$$

$$FO2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{C_0^i - C^i}{C_0^i - C_{\min}^i} \right]_{w_f} \quad [3.22]$$

Siendo i el parámetro de calidad y n el número de parámetros de calidad considerados.

La optimización se realizó utilizando los modelos propuestos, los parámetros identificados de los diferentes modelos y la función “fminbnd” de

Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU). Esta función permite encontrar un mínimo de una función objetivo de una variable, dentro de un intervalo fijo.

3.5.2. Sobrasada enriquecida: Concentración óptima del ingrediente funcional

Para resolver el problema de optimización planteado, se procedió a estimar el porcentaje máximo de concentrado de fibra de zanahoria que permite obtener un producto final con una calidad similar al producto tradicional. Utilizando la red neuronal diseñada, se estimaron mediante el modelo propuesto los valores iniciales de cada parámetro físico-químico seleccionado para cada porcentaje de concentrado de fibra de zanahoria, a partir de los datos a las concentraciones estudiadas y usando la función “interp1” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU) (Hussain y Sarfraz, 2009).

El problema de optimización no lineal formulado se resolvió utilizando la función “ga” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU), que usa el algoritmo genético, una técnica de optimización estocástica (Collette y Siarry, 2003).

3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En todas las determinaciones analíticas, los resultados representan la media y la desviación estándar de las mediciones realizadas.

Se utilizó el análisis de la varianza ANOVA de una y dos vías para evaluar la significación estadística de la influencia de las diferentes variables sobre las características analizadas de las diferentes muestras, empleando las funciones “anova” y “anova2” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU); y se compararon los valores obtenidos para cada muestra mediante el test de comparaciones múltiples de Tukey, para un intervalo de confianza del 95%, empleando la función “multcompare” de Matlab7.5 (The MathWorks Inc., EEUU).

Para evaluar la capacidad de simulación de los modelos propuestos se utilizaron los parámetros estadísticos porcentaje de varianza explicada (VAR) y

el error relativo medio (ERM) calculados por comparación ente los resultados experimentales y aquellos proporcionados por los modelos, de acuerdo con las ecuaciones 3.23 (VAR) y 3.24 (ERM), respectivamente.

$$\text{VAR} = \left[1 - \frac{S_{yx}^2}{S_y^2} \right] \times 100 \quad [3.23]$$

Siendo S_{yx} y S_y las desviaciones estándar de la muestra y de la correspondiente estimación.

$$\text{ERM} = \frac{100}{N} \left[\sum_{i=1}^N \frac{|V_{\text{expi}} - V_{\text{calci}}|}{V_{\text{expi}}} \right] \quad [3.24]$$

Estos parámetros estadísticos se han utilizado en la bibliografía para evaluar la calidad del ajuste para diversos modelos matemáticos (Goula y Adamopoulos, 2010; Kammoun et al., 2011).

El test de Lilliefors se utilizó para determinar si los residuos obtenidos al comparar los resultados experimentales con los obtenidos mediante los modelos propuestos presentaron una distribución normal. El test se realizó utilizando la función “lillietest” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU) con un nivel de significación del 5%.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se van a exponer los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo de investigación.

En primer lugar se describirán aquellos resultados relacionados con la obtención del ingrediente funcional (concentrado de fibra alimentaria de zanahoria). Se obtuvieron las isotermas de sorción, se ha evaluado la contracción del volumen sufrida por la zanahoria durante el proceso de secado, y las curvas de secado; asimismo se determinaron las cinéticas de degradación de los biocompuestos de interés. Estos resultados han permitido llevar a cabo la modelización y optimización del proceso de secado en base a criterios de calidad del producto.

En segundo lugar, y siguiendo con la metodología propuesta, se procedió a la obtención y posterior caracterización del concentrado de fibra antioxidante de zanahoria en el secadero piloto. Con este cambio de escala se obtuvieron cantidades suficientes de concentrado para su incorporación en la sobrasada en las concentraciones descritas en la metodología.

En tercer lugar se exponen los resultados relacionados con el proceso de secado-maduración de la sobrasada elaborada con diferentes concentraciones del ingrediente funcional. Se han evaluado los efectos de la incorporación de concentrado de fibra sobre los cambios físico-químicos, microbiológicos, texturales, microestructurales, y sensoriales que sufre el producto durante el proceso de secado-maduración. Se ha modelizado la evolución de los parámetros del proceso considerados más significativos.

Por último, se presentan los resultados relacionados con la optimización de la incorporación de concentrado de fibra antioxidante. El objetivo de esta última etapa ha sido obtener la máxima concentración de fibra alimentaria que puede ser adicionada a la sobrasada, para unas determinadas condiciones de proceso de secado-maduración, sin que se observen modificaciones sustanciales en sus características físico-químicas y sensoriales.

4.1. PROCESO DE SECADO CONVECTIVO DE ZANAHORIA

4.1.1. Isotermas de sorción de zanahoria

4.1.1.1. Influencia de la temperatura

Los resultados experimentales obtenidos en la determinación de las isotermas de sorción de zanahoria a diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 y 50 °C) se muestran en la figura 4.1 en forma de valores medios y desviaciones estándar. Las muestras presentaron contenidos de humedad comprendidos entre 1.3 y 78.4% ss, obteniéndose valores de actividad de agua entre 0.165 y 0.907.

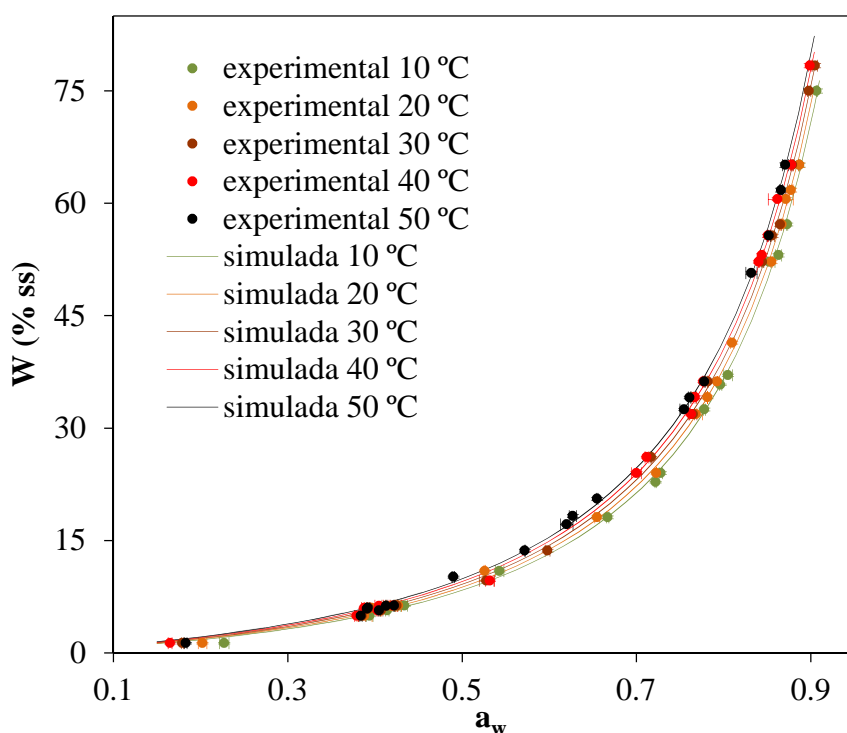


Figura 4.1. Isoterma de sorción de zanahoria a diferentes temperaturas. Valores experimentales y simulados mediante el modelo de GAB.

Se puede observar que, a una temperatura constante, el contenido de humedad de equilibrio de la zanahoria se ve incrementado al aumentar la actividad de agua. Por otro lado, tal y como se refleja en la figura 4.1, un aumento de la temperatura provoca un ligero aumento en el contenido de humedad de equilibrio para una actividad de agua constante. Por ejemplo para una a_w de 0.7, la humedad de equilibrio aumenta desde 21.4 a 24.7% ss cuando la

temperatura pasa de 10 a 50 °C. Ciertos constituyentes de los alimentos de bajo peso molecular se vuelven más higroscópicos a altas temperaturas debido a su capacidad para disolverse en agua (Al.Muhtaseb et al., 2002). Las zanahorias presentan un elevado contenido en azúcares y carbohidratos (81% ss) (Moreira et al., 2009), lo cual podría justificar este comportamiento. En la bibliografía se describen resultados similares para diferentes productos agroalimentarios (Mulet et al., 2002; Kaya y Kahyaoglu, 2005; Cervenka et al., 2008).

Como puede observarse en la figura, las curvas mostraron una forma tipo III según la clasificación de BET (Brunauer et al., 1940). De acuerdo con la teoría de BET, una isoterma tipo III se presenta cuando la energía de enlace de la primera capa es inferior a la energía de enlace entre las moléculas de agua. Es característica de productos que retienen pequeñas cantidades de agua a bajos niveles de actividad de agua y grandes cuando son expuestos a elevadas humedades relativas.

4.1.1.2. Modelización

Con el objeto de disponer de un modelo matemático representativo de las isotermas de sorción de zanahoria en todo el intervalo de temperatura estudiado, se llevó a cabo la identificación de los parámetros de los modelos propuestos en el apartado 1.4.2 utilizando de manera simultánea todos los resultados experimentales obtenidos a las diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 y 50 °C). Para determinar el modelo que mejor representa los resultados experimentales, se determinó la bondad de los ajustes obtenidos calculando el error relativo medio (ERM), el porcentaje de varianza explicada (VAR) y si los residuos presentaron una distribución aleatoria y normal.

En el modelo de Iglesias-Chirife no se tiene en cuenta el efecto de la temperatura sobre la isoterma. Sin embargo, en el presente estudio se observó el efecto de la temperatura sobre una de las constantes. De este modo, ésta dependencia se ha reflejado en la ecuación 4.1, denominándola en la tabla 4.1 como modelo de Iglesias-Chirife modificado.

$$W(\% \text{ ss}) = (A + BT) \times \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right] + C \quad [4.1]$$

En la tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros identificados de los modelos empíricos y semiempíricos propuestos (A, B, y C), junto con los intervalos de confianza, el error estándar asociado a cada parámetro, y también el porcentaje de varianza explicada y el error relativo medio calculados a través de la comparación entre los valores experimentales y calculados.

Tabla 4.1. Isotermas de sorción de zanahoria. Parámetros identificados para los modelos empíricos y semiempíricos, intervalo de confianza (IC), error estándar asociado a cada parámetro (ES), error relativo medio (ERM) y porcentaje de varianza explicada (VAR).

Modelo	Parámetros Identificados	Valor	IC	ES	ERM (%)	VAR (%)
Halsey	A	0.83	[0.50, 1.16]	0.17		
	B	3.6×10^{-3}	$[2.6 \times 10^{-3}, 4.6 \times 10^{-3}]$	5×10^{-4}	30.3	98.8
	C	0.95	[0.92, 0.98]	0.01		
Henderson	A	3.18×10^{-4}	$[2.2 \times 10^{-4}, 4.1 \times 10^{-4}]$	0.47×10^{-4}		
	B	0.28	[0.25, 0.31]	0.01	4.7	99.6
	C	0.589	[0.582, 0.597]	0.03		
Iglesias-Chirife modificado	A	1.80	[0.62, 4.21]	1.12		
	B	0.035	[0.027, 0.043]	0.004	16.9	99.2
	C	0.93	[0.27, 1.58]	0.32		
Oswin	A	0.92	[1.30, 3.15]	1.12		
	B	4.5×10^{-3}	$[3.6 \times 10^{-3}, 5.4 \times 10^{-3}]$	0.4×10^{-3}	17.2	99.5
	C	0.92	[0.89, 0.93]	0.01		

Como se puede observar en la tabla 4.1, el modelo de Henderson fue el que permitió una mejor simulación de los resultados experimentales, con un ERM inferior al 5% y porcentaje de varianza explicada superior al 99.5%.

La validez de los modelos propuestos para representar las isotermas de sorción de zanahoria se analizó también mediante el análisis de los residuos,

determinando si los mismos presentan o no, una distribución normal y aleatoria. En la figura 4.2 se ha representado la distribución de los residuos obtenidos mediante la comparación entre los resultados experimentales y calculados utilizando las ecuaciones de Halsey, Henderson, Iglesias-Chirife modificado y Oswin. Se puede observar que el modelo de Henderson presenta una distribución aleatoria de los residuos hasta valores de humedad de 60% ss, a partir del cual los valores experimentales han sido superiores a los calculados. Los modelos de Halsey, Iglesias-Chirife modificado y Oswin presentaron un comportamiento similar entre ellos, observándose que para valores de contenidos de humedad inferiores a 10% ss y superiores a 60% ss, los valores calculados fueron superiores a los experimentales, mientras que para contenidos de humedad comprendidos entre 10 y 60% ss los valores experimentales han sido superiores a los calculados. Adicionalmente el test de Lilliefors confirmó que la distribución de los residuos, para los modelos empíricos y semiempíricos propuestos, no puede considerarse normal ($p < 0.05$).

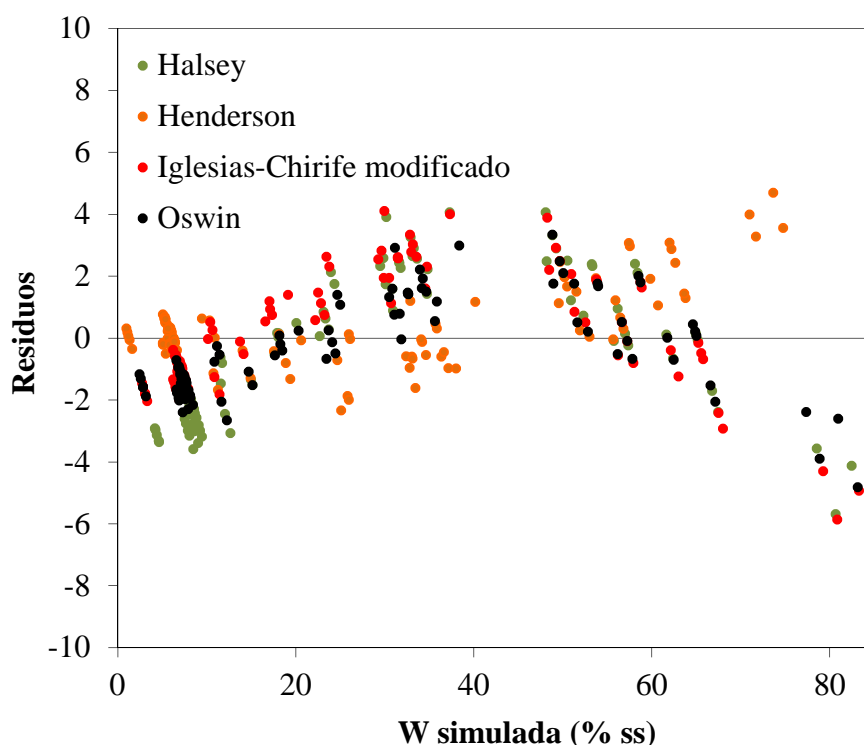


Figura 4.2. Simulación de las isotermas de sorción de zanahoria mediante los modelos empíricos y semiempíricos propuestos. Distribución de los residuos.

En la bibliografía se pueden encontrar diversos trabajos en los cuales el modelo de GAB ha resultado adecuado para la modelización de las isotermas de sorción de diferentes vegetales. El modelo de GAB, basado en la teoría de sorción, presenta un conjunto de parámetros a los cuales se les atribuye un significado físico (ecuación 1.9). El efecto o no de la temperatura sobre cada uno de ellos hace que en la bibliografía se describan diferentes comportamientos. Por un lado, algunos autores han observado una dependencia del contenido de humedad de la monocapa (W_m) con la temperatura. Samapundo et al. (2007) determinaron las isotermas de sorción de maíz amarillo y observaron una disminución de la humedad de la monocapa desde 7.44 hasta 6.03% ss al incrementar la temperatura desde 25 a 37 °C; Cervenka et al. (2008) al determinar las isotermas de adsorción de galletas de jengibre, observaron que la humedad de la monocapa disminuye desde 7.31 a 6.38% ss al aumentar la temperatura desde 20 a 30 °C. Otros autores, han determinado que la humedad de la monocapa permanece constante al variar la temperatura; Simal et al. (2007) estudiaron las isotermas de desorción de piña tropical, determinando un valor constante de humedad de la monocapa (11.48% ss) para el intervalo de temperatura comprendido entre 5 y 45 °C; Argyropoulos et al. (2012) en hojas y tallos de melisa determinaron un valor constante de humedad de la monocapa (5.26% ss) para el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 45 °C.

El análisis estadístico llevado a cabo para identificar los seis parámetros del modelo de GAB mostró que la influencia de la temperatura sobre la humedad de la monocapa, dentro del intervalo de temperatura estudiado (10-50 °C), no fue significativa ($p < 0.05$). Por lo tanto solo se identificaron simultáneamente cinco parámetros: W_m , C_0 , ΔH_c , K_0 y ΔH_k . Los resultados obtenidos en la identificación paramétrica, junto con los intervalos de confianza, el error estándar asociado a cada parámetro, y los parámetros estadísticos porcentaje de varianza explicada y error relativo medio, calculado por comparación de los resultados experimentales y los calculados mediante el modelo de GAB en todo el intervalo de temperatura y actividad de agua objeto de estudio se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Isotermas de sorción de zanahoria. Parámetros identificados para el modelo de GAB, intervalo de confianza (IC), error estándar asociado a cada parámetro (ES), error relativo medio (ERM) y porcentaje de varianza explicada (VAR).

Modelo	Parámetros Identificados	Valor	IC	ES	ERM (%)	VAR (%)
GAB	W_m (% ss)	20.5	[16.2, 24.93]	2.2		
	C_0	1.69	[0.61, 2.77]	0.54		
	ΔH_c (J/mol)	-3802	[-5266, -2338]	737	5.6	99.9
	K_0	0.97	[0.91, 1.03]	0.03		
	ΔH_k (J/mol)	-138	[-266, -10]	64		

En la bibliografía, se encontraron valores muy variables del contenido de humedad de la monocapa en zanahoria. Iglesias y Chirife (1982) estudiaron las isotermas de adsorción de zanahoria a diferentes temperaturas 10, 37 y 60 °C y en un intervalo de a_w entre 0.1-0.8, proponiendo valores de humedad de la monocapa de aproximadamente 4.6% ss. Lavelli et al. (2007) determinaron la isotermas de sorción de zanahoria liofilizada a 40 °C y en el intervalo de a_w comprendido entre 0.058 y 0.747, proponiendo un valor de humedad de la monocapa de 6.6% ss. Kiranoudis et al. (1993) y Zhang et al. (1996) estudiaron las isotermas de desorción de zanahoria en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 60 °C y de a_w entre 0.1 y 0.9, obteniendo valores de humedad de la monocapa de 21.2% ss y 20.8% ss, respectivamente. Estas diferencias observadas en los valores publicados pueden deberse a los distintos tratamientos previos a los que han sido sometidas las muestras, así como a los diferentes métodos utilizados para obtener las isotermas; en algunos casos las zanahorias fueron liofilizadas, en otros deshidratadas en horno a 70 °C y en otros las muestras sufrieron pretratamientos relativamente severos (80 °C durante 5 min en agua, 5 min en solución de ácido ascórbico al 2% p/p y 10 min en sorbato de potasio al 2% p/p). En el presente estudio, se decidió no aplicar tratamientos previos al secado con el fin de evitar la pérdida de biocompuestos, obteniendo

valores de humedad de la monocapa similares a los propuestos por Kiranoudis et al. (1993) y Zhang et al. (1996).

De acuerdo con los valores de la tabla 4.2 y la ecuación 1.12, se puede observar que la constante K_g , presentó valores próximos e inferiores a 1, lo que indica que las propiedades de la multicapa fueron similares a las propiedades de las moléculas del agua pura, exhibiendo una ligera variación con la temperatura, desde 0.914 a 10 °C a 0.921 a 50 °C.

Los valores de ΔH_c y ΔH_k son indicativos del grado de interacción de las moléculas de agua con la matriz sólida. El valor negativo de ΔH_c (-3.80 KJ/mol) indica que la energía de enlace entre las moléculas de agua en la monocapa y la matriz sólida fue inferior que para las moléculas de agua en las multicapas, mientras que el valor negativo de ΔH_k (-0.138 kJ/mol) sugiere que la energía de enlace en las multicapas fue ligeramente mas alta que la energía de vaporización del agua pura (Moreira et al., 2008). A partir de los valores de ΔH_c y ΔH_k que se muestran en la tabla 4.2 y las ecuaciones 4.2 y 4.3, se estimó el calor de sorción de la monocapa (H_m), siendo de 39.8 kJ/mol (el valor utilizado para el calor latente de vaporización del agua (L_v) fue de 43.8 kJ/mol, valor medio dentro del intervalo de temperatura comprendido entre 10 y 50 °C). Mulet et al. (2002) propusieron un valor del mismo orden (50.6 kJ/mol) aunque superior a L_v para el calor de sorción de la monocapa en setas (*Morchella esculenta*).

$$\Delta H_c = H_m - H_n \quad [4.2]$$

$$\Delta H_k = L_v - H_n \quad [4.3]$$

En la figura 4.1 junto a la representación de los valores experimentales se presentan las isotermas de sorción de zanahoria simuladas mediante el modelo de GAB. Como se puede observar, se obtuvo una buena concordancia entre ambos grupos de datos (ERM=5.6% y VAR=99.9%).

Con el fin de obtener una mejor evaluación de la bondad de ajuste del modelo de GAB, en la figura 4.3 se han representado los residuos, observándose

una distribución aleatoria de los mismos, además el test de Lilliefors confirma la distribución normal de los residuos ($p < 0.05$).

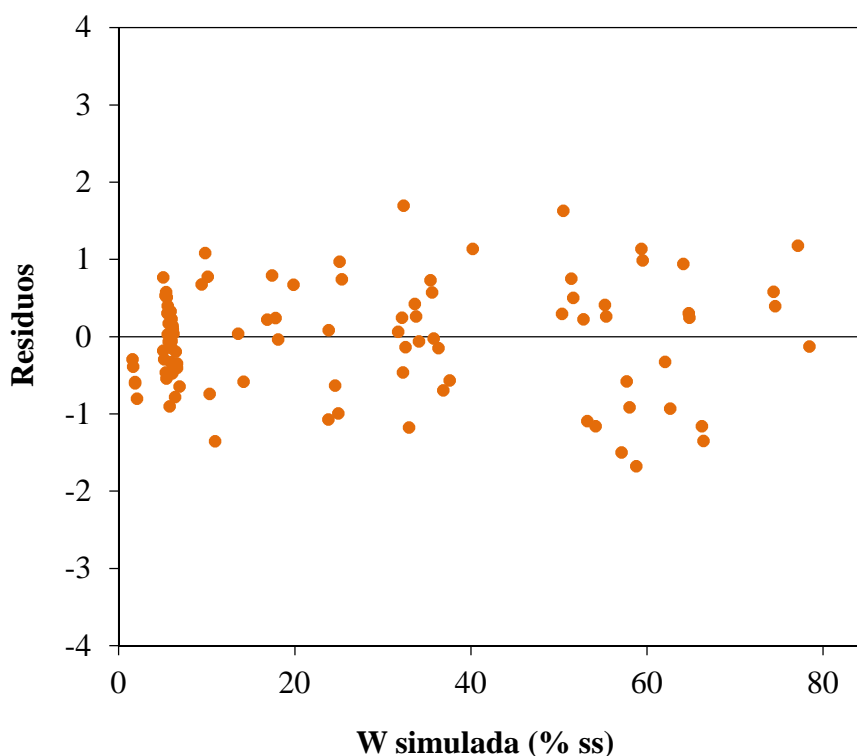


Figura 4.3. Simulación de las isothermas de sorción de zanahoria mediante el modelo de GAB. Distribución de los residuos.

En base a los resultados obtenidos en la modelización de las isothermas de sorción de zanahoria se puede concluir que el modelo de GAB permite describir adecuadamente las isothermas en el intervalo de temperatura estudiado.

4.1.1.3. Propiedades termodinámicas

Con el fin de conocer la energía de sorción de las moléculas de agua en la matriz sólida se determinó al calor isostérico de sorción, propiedad termodinámica que permite cuantificar la energía necesaria para alcanzar un determinado contenido de humedad durante el proceso de secado.

El calor isostérico de sorción de zanahoria se determinó de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 3.4.2. Las isothermas de sorción estimadas mediante el modelo de GAB junto con los parámetros de la tabla 4.2, permitieron calcular la actividad de agua en función de la temperatura, para diferentes valores

de humedad de equilibrio. En la figura 4.4 puede observarse la representación del $\ln(a_w)$ frente a la inversa de la temperatura absoluta, para determinados valores de humedad de equilibrio. De la pendiente y la ordenada en el origen de cada una de las rectas, correspondientes a cada valor de humedad de equilibrio, se determinaron el calor isostérico neto de sorción (Q_n^{st}) y la entropía diferencial (S_d), respectivamente.

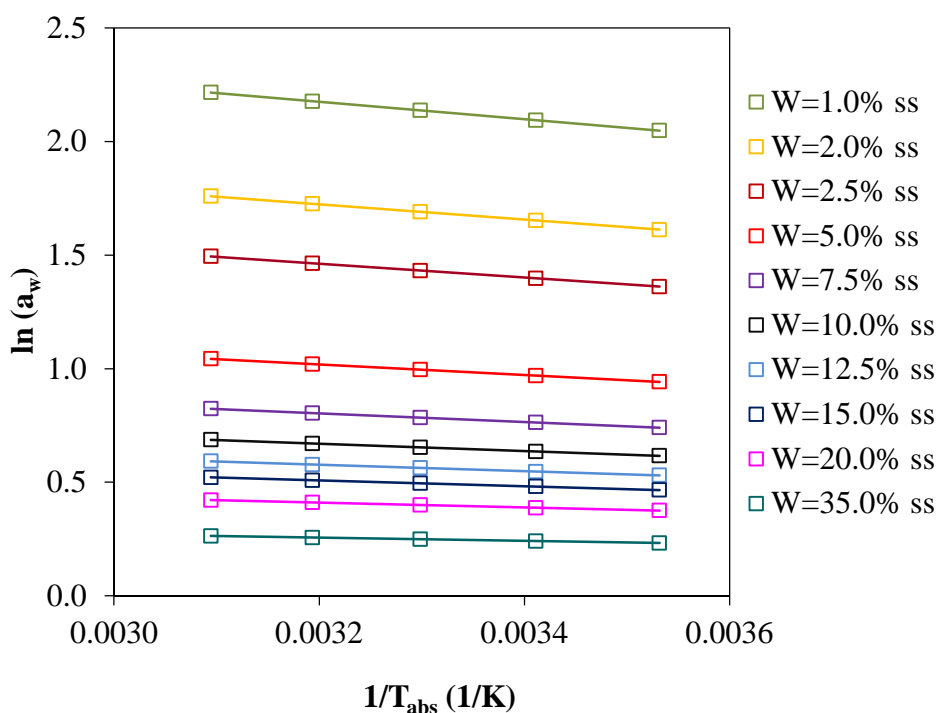


Figura 4.4. Representación gráfica del $\ln(a_w)$ frente $1/T_{abs}$ (1/K) para distintos valores de humedad de equilibrio.

En las figuras 4.5 y 4.6 se han representado los valores calculados para dichas funciones termodinámicas (Q_n^{st} y S_d) frente al contenido de humedad, respectivamente.

En la figura 4.5 se observa como el calor isostérico neto de sorción varió entre 3.2 kJ/mol y 0.6 kJ/mol para un contenido de humedad de equilibrio entre 1.0 y 35% ss, aumentando significativamente a medida que disminuye el contenido de humedad. Los valores obtenidos fueron inferiores a los publicados por Kiranoudis et al. (1993) para zanahoria, los cuales estimaron valores entre 28.7 kJ/mol para una humedad de 8.0% ss y 10.2 kJ/mol para una humedad de

30% ss. Sin embargo, son del mismo orden que los propuestos por diferentes autores para otras raíces vegetales. Kaymak-Ertekin y Gedik (2004) describieron valores de calor isostérico neto de sorción entre 2 y 20 kJ/mol para un contenido de humedad entre 20 y 6% ss, respectivamente para patatas; y Fasina (2006) valores entre 1.6 kJ/mol y 49 kJ/mol para un contenido de humedad entre 32% ss y 8% ss, para boniato respectivamente.

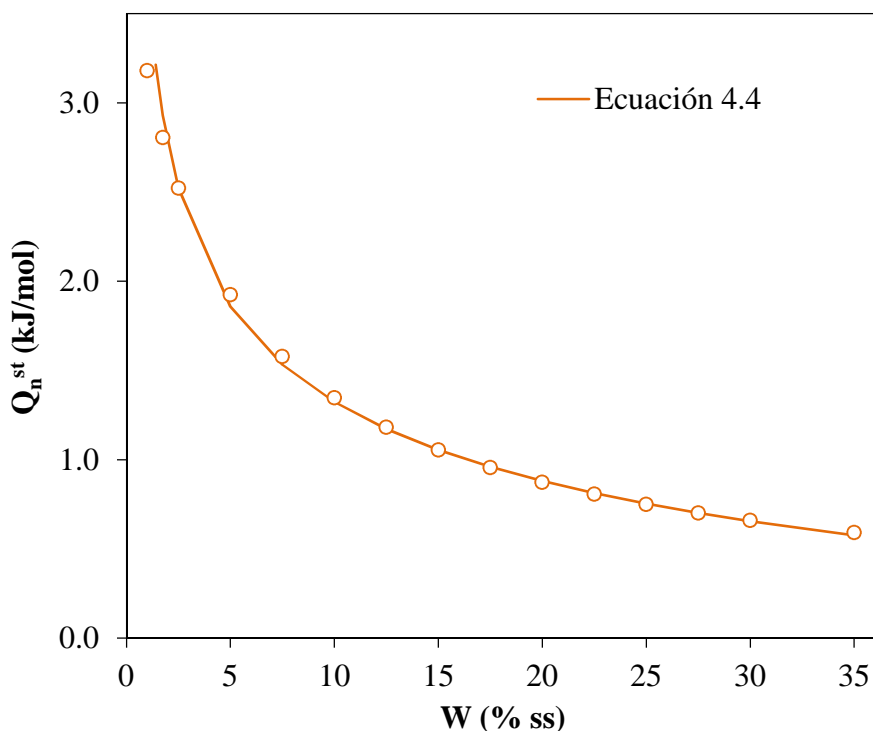


Figura 4.5. Calor isostérico neto de sorción del agua en zanahoria.
Influencia del contenido de humedad.

La disminución del calor isostérico neto con el aumento de contenido de agua adsorbida puede atribuirse al hecho de que la sorción se produce inicialmente en los sitios más activos que dan lugar a la mayor energía de interacción. A medida que el calor isostérico tiende a cero, la influencia de la adsorción de las moléculas sorbidas va haciéndose menor. Como puede observarse, el calor isostérico de sorción fue mayor que el calor latente de vaporización del agua pura, lo que indica que la energía de enlace entre las moléculas de agua y los sitios de sorción es mayor que la energía que tienen las moléculas de agua en la fase líquida.

De forma similar, en la figura 4.6 se puede observar como la entropía diferencial aumenta de manera importante a medida que disminuye el contenido de humedad. Este comportamiento se puede explicar en base a que la entropía diferencial mide la irreversibilidad del proceso. Los valores de entropía diferencial obtenidos en este trabajo están comprendidos entre 28 y 4 J/(mol K) en un intervalo de contenido de humedad de 1.0 a 35.0% ss, observándose una tendencia exponencial similar al comportamiento exhibido por el calor isostérico neto de sorción. No se han encontrado trabajos en los cuales se haya determinado la entropía diferencial del agua en zanahoria. Sin embargo, los valores propuestos en el presente estudio se encuentran dentro del intervalo de valores publicados por diferentes autores para otros alimentos. Madamba et al. (1996) presentaron valores de entropía diferencial comprendidos entre 10 y 1.5 J/(mol K) para contenidos de humedad entre 5 y 35% ss en ajo; y Fasina (2006) estimó valores superiores a los del presente trabajo, entre 99 y 1.8 J/(mol K) para variaciones en el contenido de humedad entre 8 y 32% ss en boniato.

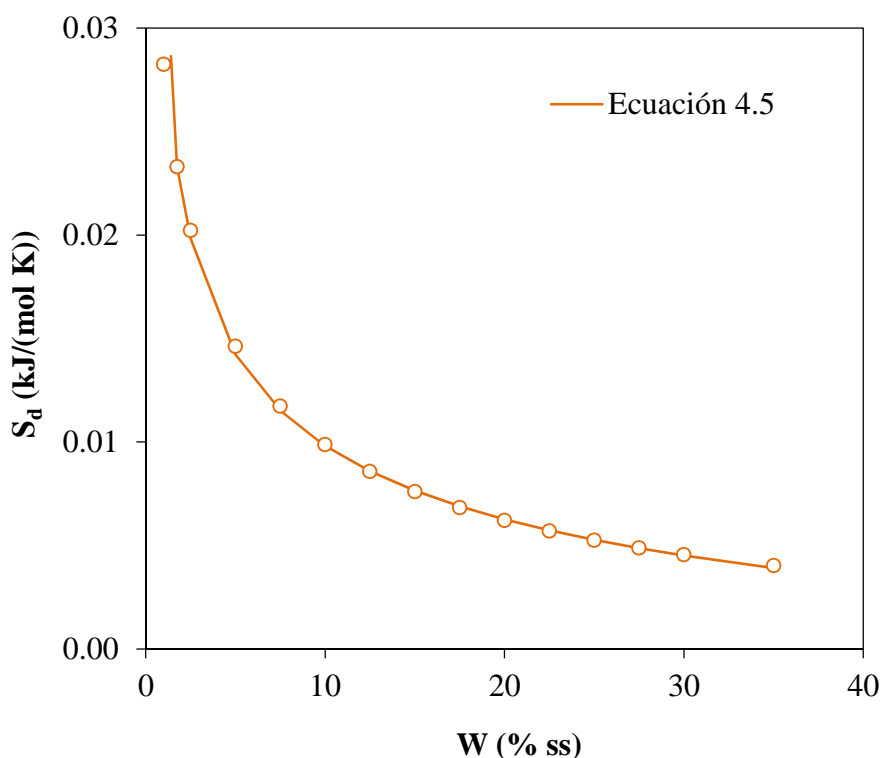


Figura 4.6. Entropía diferencial del agua en zanahoria.

Influencia del contenido de humedad.

Se han propuesto en la bibliografía diferentes ecuaciones empíricas para representar la variación del calor isostérico neto de sorción y la entropía diferencial con el contenido de humedad. En general, los modelos que suelen representar mejor los resultados son los de tipo potencial (Madamba et al., 1996), exponencial (McMinn y Magee, 2003) y el modelo propuesto por Ratti (Yan et al., 2008). En el presente estudio, las relaciones matemáticas que mejor representaron los resultados obtenidos se muestran en las ecuaciones (4.4) y (4.5). La forma de estas ecuaciones se deriva del modelo de Ratti (Khalloufi et al., 2000) siendo utilizadas anteriormente por diferentes autores (Mulet et al., 2002; Simal et al., 2007) para representar la variación del calor isostérico neto de sorción (Q_n^{st}) con el contenido de humedad.

$$Q_n^{st} = 3.7 \exp(1.37 \times 10^{-2} W) W^{-0.39} \quad r^2 = 0.996 \quad [4.4]$$

$$S_d = 3.03 \times 10^{-2} \exp(-1.56 \times 10^{-2} W) W^{-0.42} \quad r^2 = 0.999 \quad [4.5]$$

En las figuras 4.5 y 4.6 se han representado también los valores de las funciones termodinámicas obtenidas mediante las ecuaciones propuestas 4.4 y 4.5, observándose una buena concordancia entre ambos grupos de datos, calculados y simulados.

4.1.2. Estudio de la contracción de volumen

La contracción del volumen y de la longitud experimentada por los cilindros de zanahoria durante el proceso de secado se determinó mediante el procedimiento experimental expuesto en el apartado 3.3.1.2. En la figura 4.7 se han representado estos resultados expresados en forma de L/L_0 y V/V_0 , frente al contenido de humedad del sólido.

Se puede observar que tanto el volumen como la longitud del cilindro de zanahoria varían linealmente con su contenido de humedad, en todo el intervalo de humedad objeto de estudio; por lo cual, los resultados, en cada caso, se ajustaron a la ecuación de una recta (ecuaciones 4.6 y 4.7).

$$\frac{L}{L_0} = 0.0323 W + 0.7237 \quad r^2 = 0.986 \quad [4.6]$$

$$\frac{V}{V_0} = 0.1076 W + 0.0858 \quad r^2 = 0.981 \quad [4.7]$$

A partir de las ecuaciones obtenidas se puede estimar la contracción que experimentaron los cilindros de zanahoria durante el secado. Se observa que la longitud aparente se reduce un 23% y el volumen un 75%, al secar zanahorias desde un contenido de humedad inicial de 7.31 kg/kg ss hasta 0.5 kg/kg ss.

Estas relaciones (ecuaciones 4.6 y 4.7) se utilizaron en la modelización del proceso de la transferencia de materia.

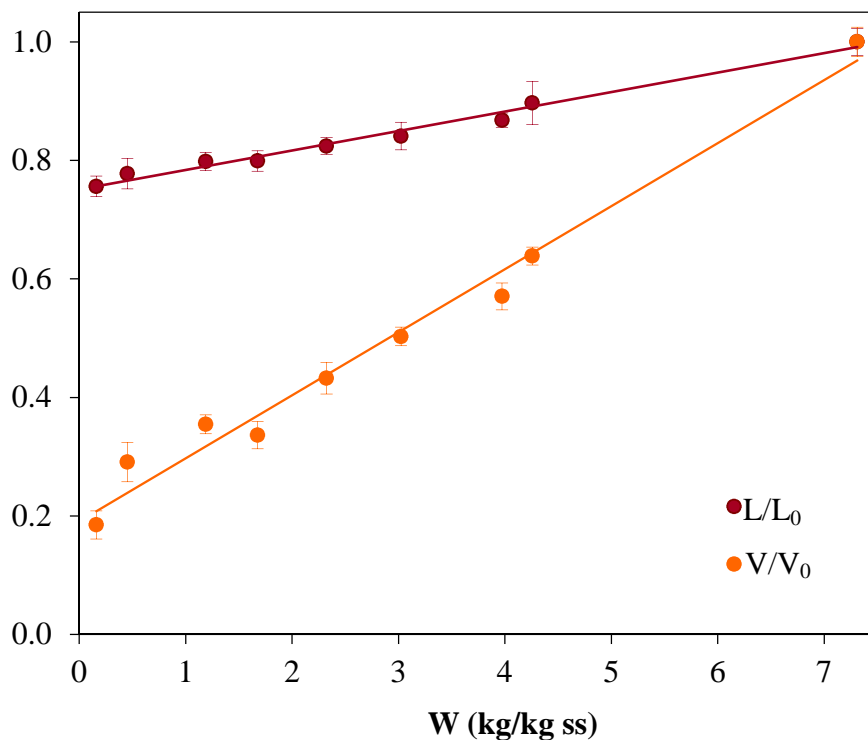


Figura 4.7. Variación de las dimensiones del cilindro (volumen y longitud) de zanahoria con su contenido de humedad.

4.1.3. Influencia de la temperatura del aire de secado

Se ha llevado a cabo el seguimiento de las curvas de secado de zanahoria a diferentes temperaturas del aire (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C). Las muestras presentaron una humedad inicial de 7.3 kg/kg ss y fueron deshidratadas hasta 0.5 kg/kg ss. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.8, en la misma

puede observarse como la influencia de la temperatura sobre la velocidad de secado fue importante a todas las temperaturas evaluadas.

La materia prima presentó una pérdida muy significativa de humedad durante los primeros minutos. Después de un tiempo de secado de 1000 s, las muestras presentaron pérdidas de humedad del 16.3, 22.7, 29.3, 30.6, 37.1 y 38.2% para las temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C, respectivamente, siendo mayores las pérdidas cuanto más elevada fue la temperatura. Los resultados obtenidos concuerdan con los descritos por otros autores para el secado de zanahoria (Singh y Gupta, 2007; Amami et al., 2008).

En las experiencias donde se utilizaron temperaturas más elevadas, de 80 y 90 °C no se detectó encostramiento superficial del producto, fenómeno que provoca una disminución en la velocidad de secado y que ha sido observado en el secado de otros productos como guisante a 90 °C (Simal et al., 1998), láminas de plátano a 70 °C (Demirel y Turhan, 2003), papaya y ajo a 90 °C (Fernando et al., 2008) e higos a 65 °C (Xanthopoulos et al., 2010).

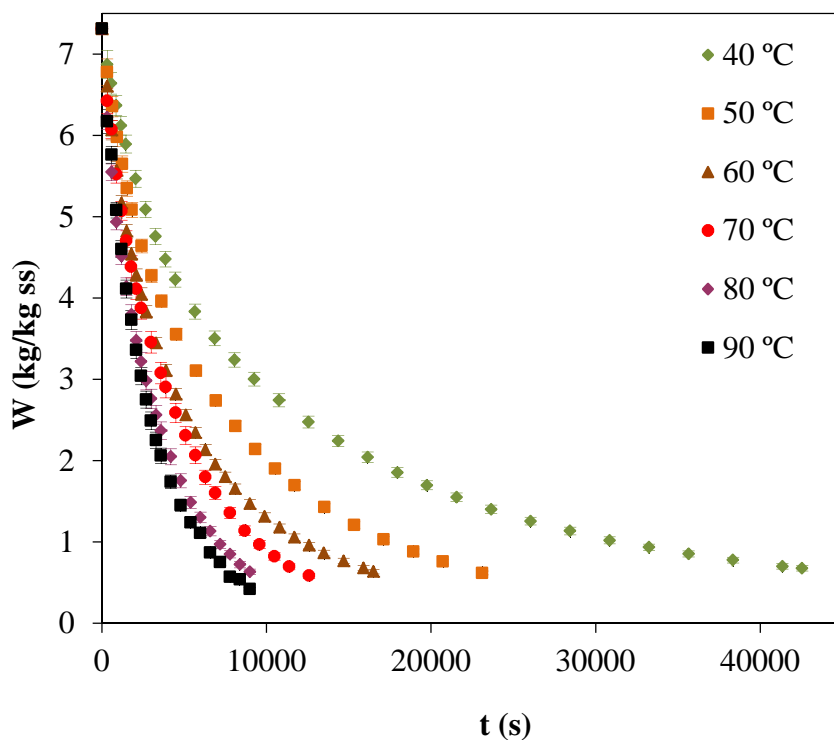


Figura 4.8. Curvas de secado de cilindros de zanahoria.
Influencia de la temperatura de secado.

4.1.4. Caracterización de los períodos de secado

Las curvas de secado pueden presentar diferentes períodos de velocidad de secado. Generalmente, en productos agroalimentarios, los períodos de inducción y de velocidad de secado constante suelen ser muy cortos y a menudo no es posible detectarlos, por lo cual el período de secado con velocidad decreciente es habitualmente el representativo del proceso.

Para caracterizar los períodos de secado, se suele representar la variación del contenido de humedad con el tiempo (dW/dt) frente al contenido de humedad. Sin embargo, cuando la contracción de volumen que sufre el sólido durante el proceso de secado es considerable, se recomienda realizar la representación del flujo de materia (pérdida de agua por unidad de tiempo y de área) frente al contenido de humedad del sólido, para, de este modo, incluir el efecto de la reducción de la superficie del sólido a medida que éste pierde agua (May y Perré, 2002).

En la figura 4.9 se ha representado la variación del flujo de agua frente al contenido de humedad para los experimentos de secado realizados a diferentes temperaturas. Se puede observar como desde el inicio del proceso la velocidad de secado en todos los casos fue decreciente, no pudiendo detectarse períodos de inducción o de secado contante, y siendo su variación prácticamente lineal en todo el intervalo de humedad.

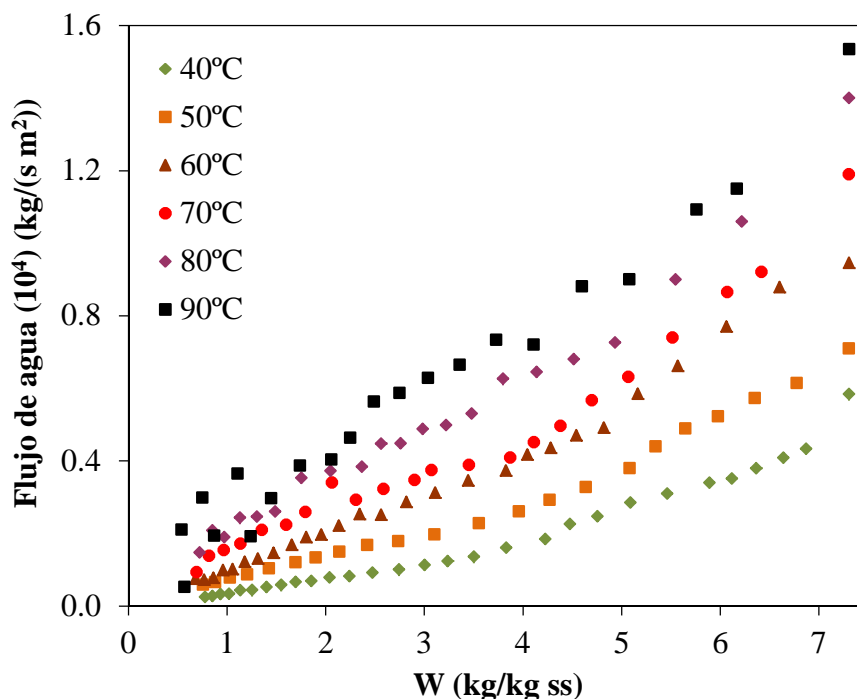


Figura 4.9. Variación del flujo de agua ($\text{kg}/(\text{s m}^2)$) con el contenido de humedad.
Influencia de la temperatura de secado.

4.1.5. Influencia de la temperatura sobre los atributos de calidad

Con el objeto de obtener un concentrado de fibra antioxidante de zanahoria de calidad se evaluó el efecto de la temperatura sobre la evolución del contenido en biocompuestos (carotenoides totales y polifenoles totales) y su actividad antioxidante durante el proceso.

4.1.5.1. Carotenoides totales

Según la metodología analítica y el diseño experimental descritos en los apartados 3.2.1.3 y 3.3.1.4, respectivamente, se determinó el contenido en carotenoides totales en muestras de zanahorias sometidas al proceso de secado por aire caliente durante diferentes períodos de tiempo y a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C). Los resultados se muestran en la figura 4.10, donde se representa el contenido en carotenoides totales frente al contenido de humedad de las muestras de zanahoria para las distintas temperaturas de secado.

El contenido en carotenoides totales en muestras de zanahoria fresca fue de 1.66 ± 0.08 mg/g ss. Este valor se encuentra dentro del intervalo de valores descritos en la bibliografía (0.4 a 2.2 mg/g ss) para este producto (Prakash et al., 2004; Baranski et al., 2011).

El porcentaje de retención de carotenoides al final del secado dependió de la temperatura del proceso ($p < 0.05$), siendo aproximadamente de un 56.8% a 40 °C, 55.2% a 50 °C, 54.6% a 60 °C, 48.9% a 70 °C, 46.9% a 80 °C y 40.1% a 90 °C, para un contenido de humedad final de entre 0.65-0.74 kg/kg ss.

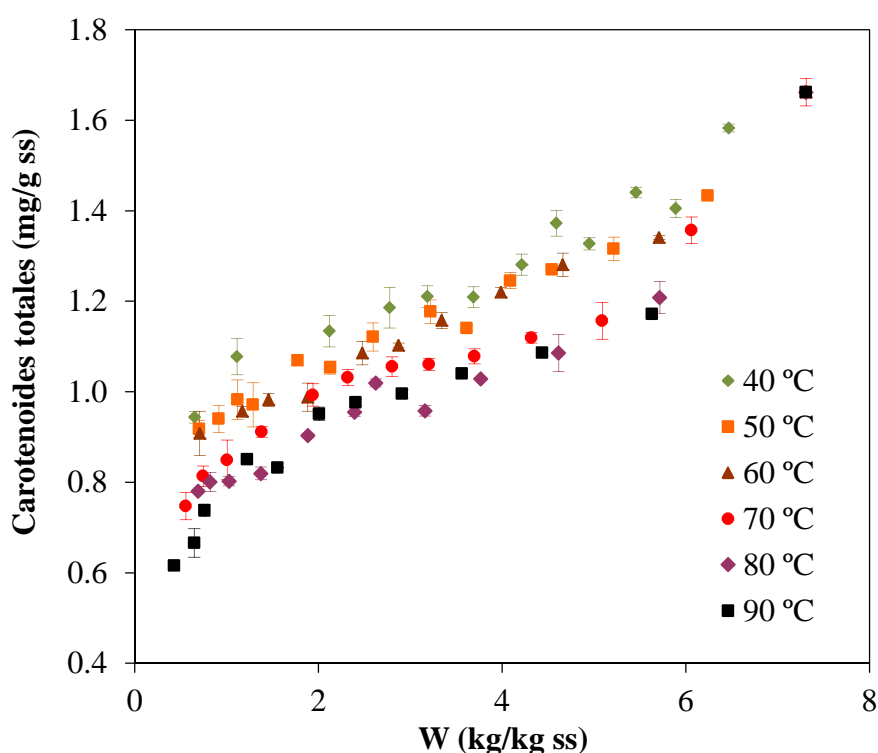


Figura 4.10. Evolución del contenido en carotenoides totales durante el proceso de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura.

La pérdida de carotenoides durante el proceso de secado de zanahorias ha sido estudiada por diferentes autores, presentando resultados comparables con los expuestos anteriormente. Goula y Adamopoulos (2010) estudiaron la cinética de degradación de β -caroteno a 50, 60, 70 y 80 °C, determinando porcentajes de retención para un contenido de humedad final de 0.1 kg/kg ss de 79% a 50 °C, 76% a 60 °C, 74% a 70 °C, y 71% a 80 °C. Hiranvarachat et al. (2011) determinaron el porcentaje de retención de β -caroteno en muestras de zanahoria

después del proceso de secado por aire caliente, determinando valores de 39% a 70 °C, 35% a 80 °C y 38% a 90 °C para contenido de humedad final de 0.12 kg/kg ss.

4.1.5.2. Polifenoles totales

Siguiendo la metodología analítica y el diseño experimental descritos en los apartados 3.2.1.4 y 3.3.1.4, respectivamente, se determinó el contenido en polifenoles totales en las muestras de zanahoria secadas a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C) y durante diferentes tiempos. Los resultados se muestran en la figura 4.11, donde se representa el contenido en polifenoles totales frente al contenido de humedad de las muestras de zanahoria.

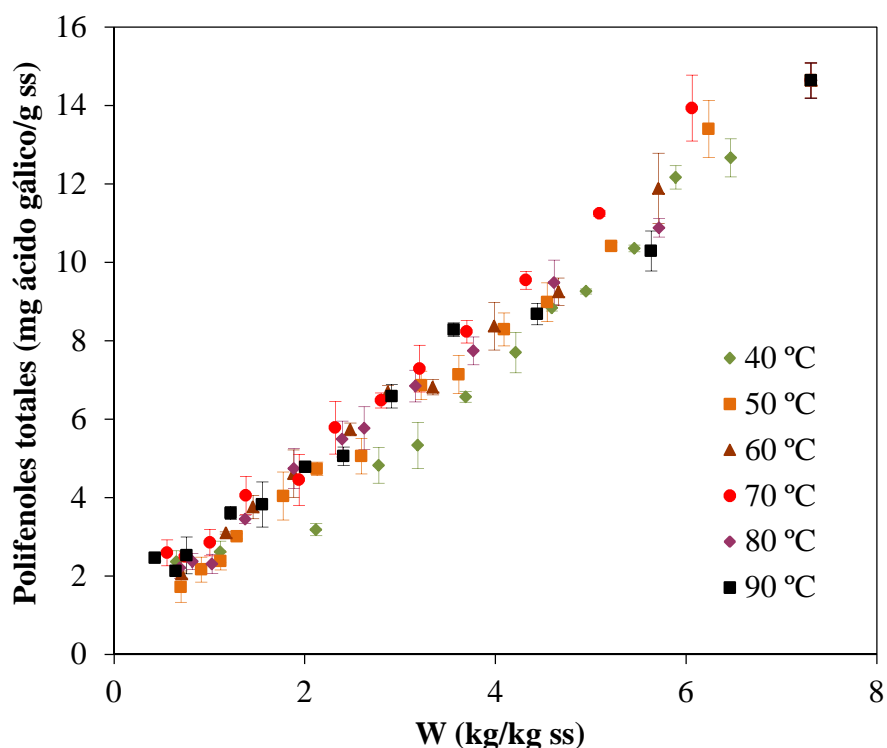


Figura 4.11. Evolución del contenido en polifenoles totales durante el proceso de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura.

El contenido en polifenoles totales en zanahoria fresca fue de 14.6 ± 0.5 mg ácido gálico/g ss. Valores similares se han descrito en la bibliografía. Ciešlik et al. (2006) determinaron un contenido en polifenoles totales en zanahoria fresca de 14.8 ± 0.8 mg ácido gálico/g ss. Chantaro et al. (2008) obtuvieron valores de 13.7 mg ácido gálico/g ss en piel de zanahoria. Nicolle et al. (2004) determinaron

el contenido en polifenoles totales de doce variedades de zanahoria obteniendo valores comprendidos entre 3.3 y 16.9 mg ácido gálico/g ss; estos autores observaron que el contenido en polifenoles se incrementaba con la coloración de la zanahoria; así para las variedades blancas los valores de polifenoles variaron entre 3.3 y 3.4 mg ácido gálico/g ss, en variedades amarillas entre 4.3 y 4.4 mg ácido gálico/g ss, las variedades naranjas entre 3.3 y 6.0 mg ácido gálico/g ss y las variedades moradas entre 9.6 y 16.9 mg ácido gálico/g ss.

Se puede observar que el contenido en polifenoles disminuye tanto con el tiempo de secado (a cada una de las temperaturas consideradas), así como también con el aumento de la temperatura de secado ($p < 0.05$). Asimismo destaca que la degradación de polifenoles totales no tendió a cero, sino que parece estabilizarse en un valor residual de aproximadamente 1.5-2 mg ácido gálico/g ss.

4.1.5.3. Actividad antioxidante

Siguiendo la metodología analítica y el diseño experimental descritos en los apartados 3.2.1.5 y 3.3.1.4, respectivamente, se determinó la actividad antioxidante en muestras de zanahoria durante el proceso de secado por aire caliente a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C). Los resultados se presentan en la figura 4.12, donde se representa la actividad antioxidante frente al contenido de humedad de las muestras de zanahoria.

La actividad antioxidante en zanahoria fresca fue de 201.1 ± 1.6 mg trolox/100 g ss. La bibliografía disponible respecto a la determinación de la actividad antioxidante mediante el método de CUPRAC es escasa. Koley et al. (2011) determinaron valores similares para diferentes variedades de azufaifa, entre 200 y 379 mg trolox/100 g ss; sin embargo otros autores determinaron valores superiores, entre 391 y 504 mg trolox/100 g ss en muestras de durio, mango y aguacate (Gorinstein et al., 2011); y valores entre 576 y 3028 mg trolox/100 g ss para la actividad antioxidante de diferentes variedades de kiwi (Park et al., 2011).

Se puede observar una significativa pérdida de la actividad antioxidante con el tiempo de secado en todos los experimentos realizados a las diferentes temperaturas, así como también una importante influencia de la temperatura en la velocidad de degradación ($p < 0.05$). Sin embargo, a pesar de que la velocidad de degradación aumenta con la temperatura de secado, la actividad antioxidante de las muestras de zanahoria al final del proceso fue muy similar (70-90 mg trolox/100 g ss para contenido de humedad final de aproximadamente 0.5 kg/kg ss).

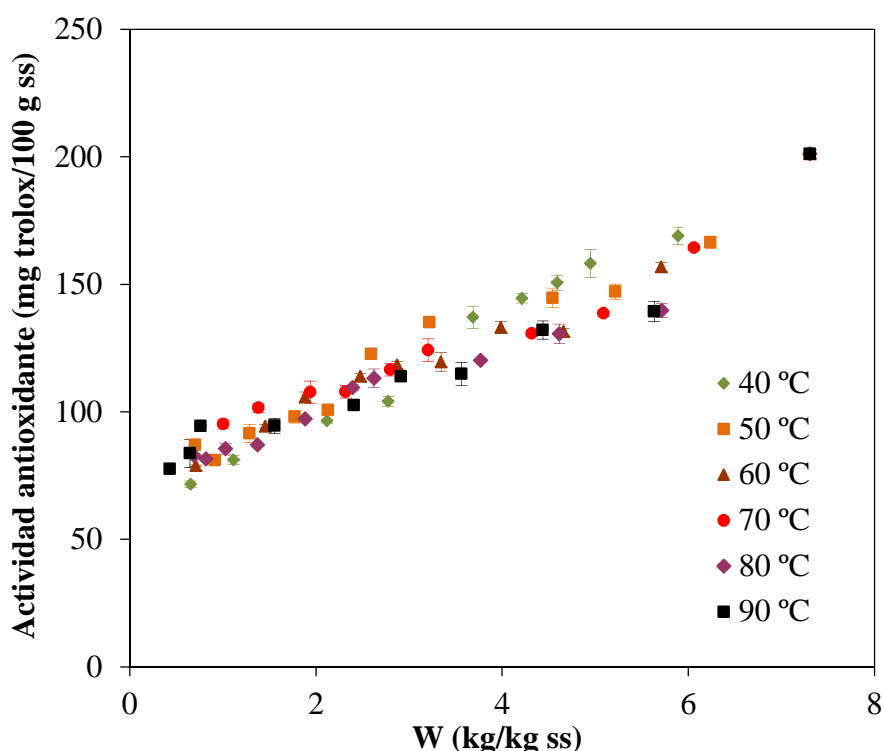


Figura 4.12. Evolución de la actividad antioxidante durante el proceso de secado de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura.

A diferencia de lo que ocurre en la degradación de polifenoles, la actividad antioxidante no parece tender a un valor de equilibrio, sino que disminuye continuamente con el tiempo de secado en todo el intervalo de temperaturas y contenido de humedad estudiado.

4.1.6. Simulación

4.1.6.1. *Curvas de secado de zanahoria*

Con el objetivo de disponer de una metodología que permita analizar el proceso de transferencia de materia durante el secado de los cilindros de zanahoria, se desarrolló un modelo difusivo. Se aceptó una ecuación de gobierno para la geometría de cilindro finito (ecuación 3.5), y un coeficiente de difusión efectivo únicamente dependiente de la temperatura. Para completar el modelo se asumieron las condiciones iniciales y de contorno representadas por las ecuaciones 3.7, 3.9, 3.10, 3.12 y 3.13, la isoterma de sorción, los datos psicométricos y la contracción de las dimensiones del sólido (ecuaciones 4.6 y 4.7). Las ecuaciones diferenciales se resolvieron utilizando el método de elementos finitos.

Se procedió a la identificación del coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) y del coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}) a cada temperatura de secado. En la tabla 4.3 se presentan los valores obtenidos para estos parámetros, junto a los intervalos de confianza y el error estándar asociado a cada parámetro.

Como puede observarse en dicha tabla (tabla 4.3) la influencia de la temperatura sobre ambos parámetros fue importante. Los valores de coeficiente de difusión identificados variaron desde $0.59 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $31.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos valores son algo inferiores a los propuestos por diferentes autores para el secado de zanahoria: desde 35.2×10^{-10} hasta $69.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para diferentes variedades de zanahoria a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Markoski et al., 2006) y desde $12.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y $22.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kaya et al., 2009), pero similares a los propuestos por Zielinska y Markowski (2007), entre 4.6×10^{-10} y $34.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para muestras deshidratadas en lecho fluidizado a temperaturas entre 60 y $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.3. Difusividad efectiva (D_{ef}) y coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}). Valores identificados, intervalos de confianza (IC) y error estándar asociado a cada parámetro (ES). Influencia de la temperatura (T).

T (°C)	D_{ef} (10^{10}) (m^2/s)			k_{cp} (10^5) ($kg/(m^2 s)$)		
	Valor	IC	ES	Valor	IC	ES
40	0.59	[0.52, 0.67]	0.028	4.67	[4.67, 4.68]	0.000
50	1.77	[1.77, 1.78]	0.001	6.58	[6.19, 6.97]	0.139
60	3.04	[3.04, 3.05]	0.001	8.82	[8.52, 9.12]	0.109
70	10.88	[10.58, 11.19]	0.005	10.25	[9.86, 10.63]	0.136
80	17.75	[16.92, 18.57]	0.011	13.09	[12.48, 13.70]	0.214
90	31.51	[30.90, 32.12]	0.004	14.70	[13.88, 15.53]	0.290

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura de secado se representó mediante la relación de Arrhenius. Como se puede observar en la figura 4.13, la representación del $\ln(D_{ef})$ frente a la inversa de la temperatura absoluta del aire de secado se ajusta satisfactoriamente a una recta ($r^2 = 0.987$). A partir de la regresión lineal se estimaron los valores de D_0 y E_a (ecuación 4.8).

$$D_{ef} = 305.35 \exp\left(-\frac{75962.4}{R T_{abs}}\right) \quad r^2 = 0.987 \quad [4.8]$$

La energía de activación estimada para el secado mediante aire caliente de cilindros de zanahoria fue de 76.0 kJ/mol. Este valor de E_a es mayor a los estimados por otros autores para el secado convectivo de zanahoria. Singh y Gupta (2007) y Berruti et al. (2009) publicaron valores de 22.1 kJ/mol y 31.8 kJ/mol, respectivamente. Estas diferencias observadas pueden deberse a los diferentes tratamientos previos a los que se ha sometido la muestra ya que, en general, el proceso de escaldado disminuye la energía de activación (Singh y Gupta, 2007). Por otro lado, diferentes autores atribuyen también las diferencias

en la estimación del valor de E_a a las diferentes hipótesis admitidas para la resolución de los modelos de simulación, como no considerar el efecto de la resistencia externa, no tener en cuenta la contracción del volumen del sólido, o también, el estado de maduración y/o variedad del producto (Simal et al., 2006; Bon et al., 2007; Boudhrioua et al., 2008).

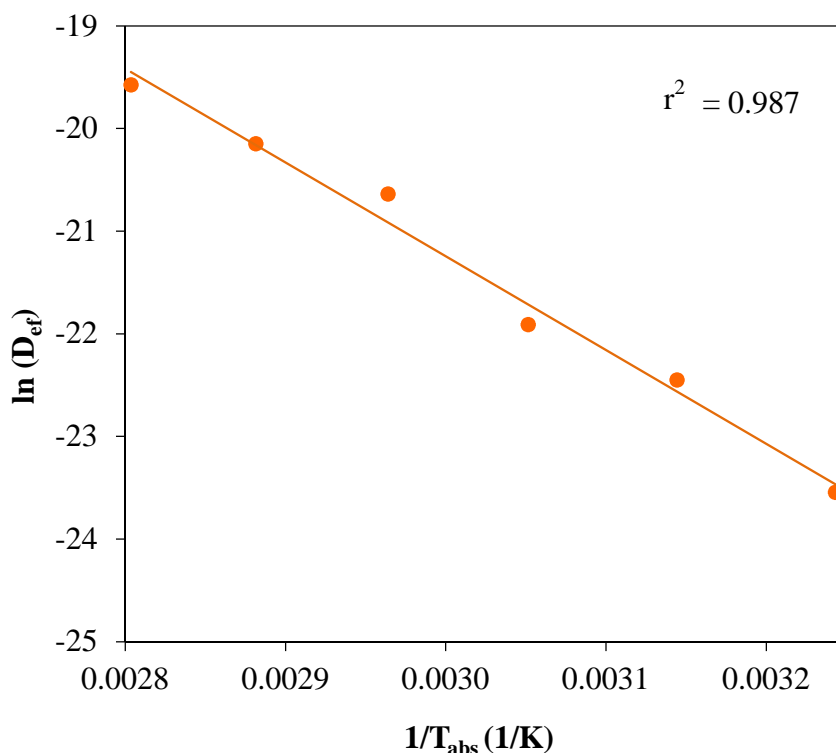


Figura 4.13. Secado convectivo de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}).

El coeficiente de transferencia de materia identificado (k_{cp}) varió entre 4.7×10^{-5} kg/(m² s) a 40 °C y 14.7×10^{-5} kg/(m² s) a 90 °C. Similares resultados fueron publicados por Berruti et al. (2009), con valores de k_{cp} en el intervalo de 1.44×10^{-5} hasta 28.58×10^{-5} kg/(m² s), para secado de cilindros de zanahoria en el intervalo de temperaturas de 21 a 56 °C y velocidad de aire desde 0.50 a 0.95 m/s. Cárcel et al. (2011) propusieron valores desde 23.8×10^{-5} hasta 52.8×10^{-5} kg/(m² s), para el secado de cubos de zanahoria a 40 °C con diferentes densidades de carga, desde 108 hasta 12 kg/m³, respectivamente.

En la bibliografía se han propuesto diferentes ecuaciones empíricas para representar la dependencia del coeficiente de transferencia de materia con la

temperatura (Bon et al., 2007). En el presente estudio, el mejor ajuste se obtuvo mediante el uso de una regresión lineal entre k_{cp} y la temperatura absoluta del aire de secado (ecuación 4.9). Tanto los valores de k_{cp} obtenidos para las diferentes temperaturas como su ajuste al modelo lineal se muestran en la figura 4.14.

$$k_{cp} = 2.032 \times 10^{-6} T_{abs} - 5.901 \times 10^{-4} \quad r^2 = 0.995 \quad [4.9]$$

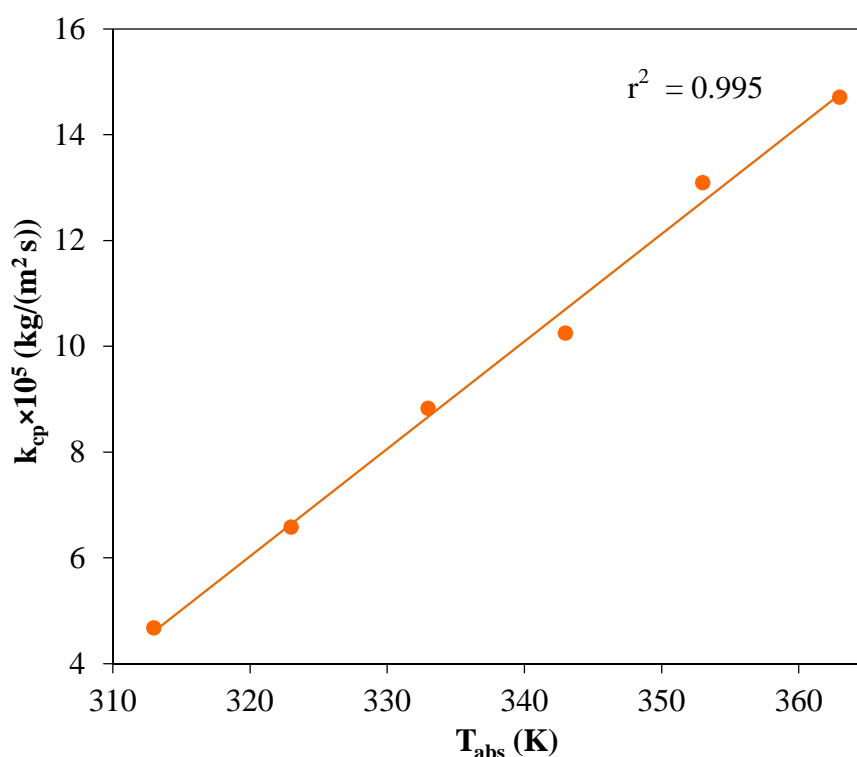


Figura 4.14. Secado convectivo de cilindros de zanahoria. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}).

Mediante el uso del modelo propuesto se simularon las curvas de secado de cilindros de zanahoria a diferentes temperaturas de aire de secado. En la figura 4.15 se muestra la representación de dicha simulación (líneas continuas) junto con las curvas de secado experimentales (puntos). La elevada correlación ($r^2 = 0.997$) entre ambos conjuntos de datos, experimentales y calculados, indican que el modelo propuesto y las hipótesis admitidas en su desarrollo son adecuadas para la correcta simulación de las curvas de secado de zanahoria a distintas temperaturas comprendidas entre 40 y 90 °C.

Para evaluar estadísticamente la bondad de la simulación obtenida con el modelo propuesto, se calcularon el porcentaje de varianza explicada (ecuación 3.23), y el error relativo medio (ecuación 3.24), por comparación entre los resultados experimentales y los simulados, para cada temperatura del aire de secado utilizada. Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

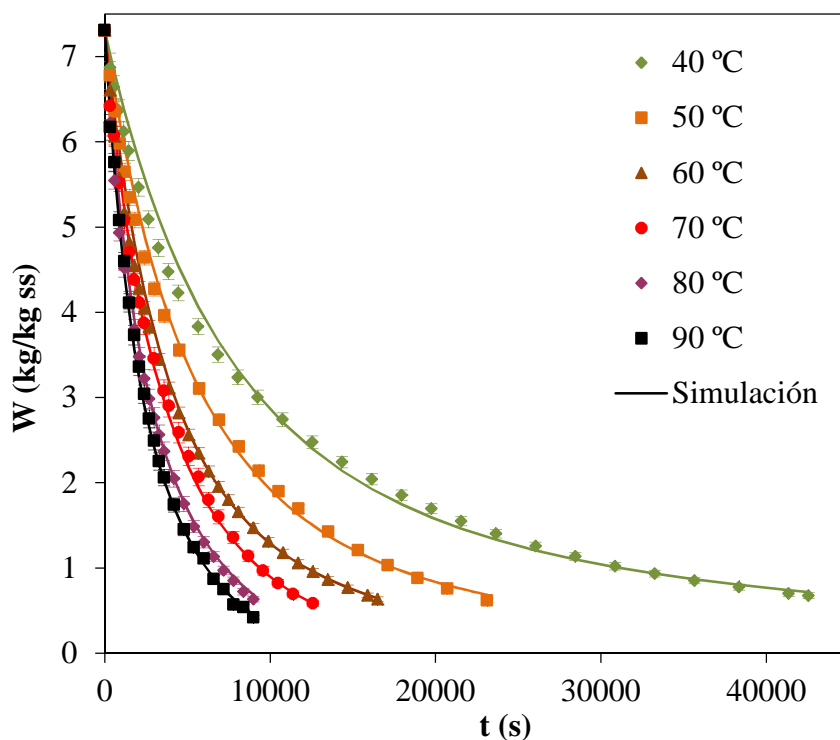


Figura 4.15. Curvas de secado de cilindros de zanahoria experimentales y simuladas mediante el modelo difusivo propuesto. Influencia de la temperatura.

Los valores medios del ERM y la VAR fueron de $3.3\pm 0.6\%$ y de $99.4\pm 0.2\%$, respectivamente. A partir de estos resultados se puede concluir que el modelo propuesto representa satisfactoriamente las pérdidas de agua durante el proceso de secado de zanahoria a diferentes temperaturas.

Tabla 4.4. Secado de cilindros de zanahoria a diferentes temperaturas. Comparación entre las curvas de secado experimentales y simuladas mediante el modelo propuesto. Error relativo medio (ERM) y varianza explicada (VAR).

T	ERM	VAR
(°C)	(%)	(%)
40	4.2	99.0
50	3.7	99.5
60	2.8	99.4
70	2.5	99.6
80	3.4	99.5
90	3.5	99.4
Media	3.3±0.6	99.4±0.2

4.1.6.2. Degradación de los atributos de calidad

En el secado por aire caliente determinados compuestos termosensibles pueden presentar importantes pérdidas disminuyendo la calidad del producto deshidratado (Goula y Adamopoulos, 2010). Es frecuente encontrar dos efectos contrapuestos. En general, cuanto menor es la temperatura de secado, las cinéticas de secado son más lentas y por tanto el sólido debe estar mas tiempo sometido a tratamiento térmico para alcanzar un contenido de humedad final determinado. Por otro lado, a temperaturas de secado elevadas, las cinéticas son mas cortas, por lo cual el tiempo de exposición al aire caliente disminuye. De este modo, para predecir la influencia de las condiciones de secado sobre la calidad final resulta de gran utilidad disponer de modelos de simulación que aborden simultáneamente el efecto de la temperatura y el tiempo de secado.

A partir de los resultados experimentales obtenidos, descritos en los apartados 4.1.5.1 (carotenoides totales), 4.1.5.2 (polifenoles totales) y 4.1.5.3 (actividad antioxidante), se valoró la capacidad de ajuste de diferentes modelos

cinéticos. Inicialmente se evaluó la aplicabilidad de los modelos cinéticos de orden 0, 1 y 2, y del modelo de Weibull. Se analizó la dependencia de la constante cinética con la humedad y la temperatura, de acuerdo a las relaciones propuestas por diferentes autores (Santos y Silva, 2009; Gonçalves et al., 2010; Djendoubi Mrad et al., 2011). Los mejores resultados se obtuvieron al simular los datos experimentales mediante la aplicación del modelo de Weibull.

Los resultados experimentales obtenidos a los diferentes tiempos y temperaturas de secado (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C) se utilizaron de manera simultánea para identificar, para cada atributo de calidad, los parámetros cinéticos (β , α_0 y E_a) del modelo de Weibull (ecuaciones 3.19 y 3.20). En la tabla 4.5 se presentan los valores de los parámetros identificados, para cada atributo, junto con el intervalo de confianza y el error estándar asociado a cada parámetro. Tal y como se comentó anteriormente, dado que el contenido final de polifenoles totales parece estabilizarse en un valor residual (figura 4.11), se incluyó en la identificación paramétrica la concentración de equilibrio (C_{eq}), resultando un valor de 1.91 mg ácido gálico/g ss.

Tabla 4.5. Degradación de los atributos de calidad durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas (40-90 °C). Parámetros identificados del modelo de Weibull, intervalo de confianza (IC) y error estándar asociado a cada parámetro (ES).

		Valor	IC	ES
Carotenoides totales	α_0 (10^4) (s)	2.767	[-2.049, 7.583]	1.820
	E_a (J/mol)	52681	[47488, 57874]	1963
	β	0.383	[0.346, 0.420]	0.014
Polifenoles totales	α_0 (s)	1.456	[0.338, 2.573]	0.420
	E_a (J/mol)	22125	[19994, 24257]	805
	β	0.953	[0.867, 1.039]	0.032
	C_{eq} (mg/g ss)	1.91	[1.41, 2.41]	0.19
Actividad antioxidante	E_a (J/mol)	27524	[27116, 27933]	152
	β	0.413	[0.370, 0.456]	0.016

Por otro lado, en el caso de la actividad antioxidante, los mejores resultados se obtuvieron cuando el parámetro del modelo α_0 se consideró igual a 1, identificándose únicamente dos parámetros, β y E_a .

En el caso de los carotenoides totales el intervalo de confianza para el parámetro α_0 fue amplio y el error estándar asociado a dicho parámetro, elevado, lo cual podría ser indicativo de la baja significación de α_0 en este caso. Sin embargo, la simulación obtenida sin incluir este parámetro no fue adecuada, motivo por el cual se decidió mantenerlo en el modelo.

De acuerdo a los resultados de la tabla 4.5, para temperaturas comprendidas entre 40 y 90 °C los valores de α (ec. 3.20) varían entre 66.1 y 3.4 h, para la degradación de carotenoides totales; entre 2.0 y 0.6 h para la degradación de polifenoles totales y entre 10.4 y 2.4 h para la degradación de la actividad antioxidante. Un análisis de la ecuación 3.19 indica que a mayor valor de α le corresponde una menor velocidad de degradación (Marfil et al., 2008). En base a ello, los polifenoles totales son los biocompuestos que se degradan más rápidamente, mientras que los carotenoides totales son los que presentan menor velocidad de degradación.

Las energías de activación (E_a) estimadas para las reacciones de degradación de los biocompuestos estudiados fueron: 52.7 kJ/mol para los carotenoides totales, 22.1 kJ/mol para polifenoles totales y 27.5 kJ/mol para la actividad antioxidante.

El valor de la energía de activación obtenido para la degradación de carotenoides totales se encuentra dentro del intervalo de valores publicados por diversos autores para las cinéticas de degradación de estos compuestos en vegetales. Koca et al. (2007) determinaron valores de energía de activación 38.9 kJ/mol y 66.2 kJ/mol para la degradación de carotenos durante el almacenamiento de láminas de zanahoria no escaldada y escaldada respectivamente a temperaturas comprendidas entre 27 y 57 °C. Goula y Adamopoulos (2010), propusieron valores de energía de activación de 32.1

kJ/mol para la degradación de β -caroteno durante el secado de zanahorias a temperaturas entre 50 y 80 °C. Di Escala y Capriste (2008) determinaron valores de energía de activación para la degradación de carotenoides de 50.1 kJ/mol en pimiento rojo secado a temperaturas comprendidas entre 50-70 °C.

Por otro lado, el valor de la energía de activación determinado para la degradación de los polifenoles totales fue ligeramente inferior a los valores descritos en la bibliografía. Kyi et al. (2005) determinaron valores de energía de activación entre 27.8 y 33.3 kJ/mol para la degradación de polifenoles durante el secado de granos de cacao a temperaturas entre 40-60 °C y humedades relativas entre 50-80%. Oms-Oliu (2009) determinaron un valor de 26.9 kJ/mol de energía de activación para la degradación de polifenoles durante el almacenamiento de sandía a temperaturas comprendidas entre 5 y 20 °C.

Si bien el valor de la energía de activación determinada para la degradación de la actividad antioxidante se encuentra dentro del intervalo de valores publicados, es importante destacar que el mismo es muy amplio ya que se incluyen diferentes tipos de compuestos según la naturaleza del producto. Acevedo et al. (2004), estudiaron la cinética de degradación de la actividad antioxidante durante la pasteurización de zumos de cítricos (70, 80 y 90 °C), determinando valores de E_a entre 28.51 y 84.20 kJ/mol según el tipo de cítrico. Oms-Oliu (2009) determinaron un valor de 34.5 kJ/mol de energía de activación para la degradación de la actividad antioxidante durante el almacenamiento de sandía a temperatura comprendida entre 5-20 °C.

En el modelo de Weibull, el parámetro β representa el denominado índice de comportamiento. Cuando este parámetro toma el valor de 1, el modelo responde a una cinética de primer orden, con una velocidad de degradación constante. Cuando $\beta > 1$ la velocidad de reacción se incrementa con el tiempo; por el contrario, si $\beta < 1$ la velocidad de reacción disminuye con el tiempo.

En el presente trabajo el parámetro β presenta valores considerablemente inferiores a la unidad en el caso de los carotenoides totales ($\beta=0.38$) y la actividad antioxidante ($\beta=0.41$), indicativo de que la velocidad de degradación

disminuye significativamente con el tiempo de secado, y por consiguiente también disminuye con el contenido de humedad. Otros autores también observaron cambios importantes en las velocidades de degradación de los componentes de los alimentos durante el secado, aunque los modelos matemáticos propuestos para representar la cinética de éstos eran diferentes: Frías y Oliveira (2001) determinaron una dependencia polinómica de las constantes de velocidad de degradación del ácido ascórbico con la humedad durante el secado de soluciones de maltodextrina; Goula y Adamopoulos (2006) propusieron, para la degradación de licopeno durante el secado de pulpa de tomate, una cinética de reacción de primer orden con una constante de velocidad dependiente del contenido de humedad del producto y de la temperatura de secado, entre otros.

El valor de β identificado para la degradación de polifenoles totales es muy próximo a 1 (0.953), lo que indica que la velocidad de degradación de polifenoles es prácticamente constante con el tiempo e independiente del contenido de humedad. Otros autores han propuesto el valor de 1 para este parámetro al modelizar la cinética de degradación de diferentes componentes: ácido ascórbico en el secado de tomate (Marfil et al., 2008); ácido ascórbico y polifenoles totales en secado de peras (Djendoubi Mrad et al., 2011). Por el contrario, Santos y Silva (2009), utilizando el modelo de Weibull, obtuvieron valores de β superiores a 1 (entre 2.8 y 4.2) para la cinética de degradación del ácido L-ascórbico durante el secado de piña, indicando que la velocidad de degradación se incrementó con el tiempo.

Utilizando los parámetros identificados para el modelo de Weibull (tabla 4.5) se simularon las cinéticas de degradación de los atributos de calidad a diferentes temperaturas, presentándose los resultados experimentales junto con los simulados, en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 para la degradación de carotenoides totales, de polifenoles totales y de la actividad antioxidante, respectivamente.

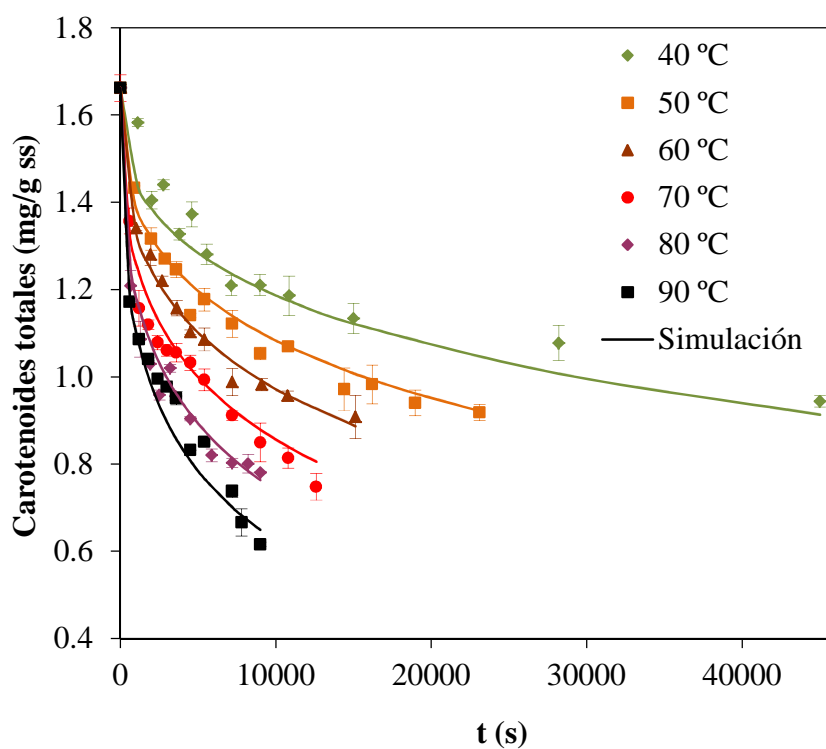


Figura 4.16. Degradación de carotenoides totales durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas. Resultados experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull.

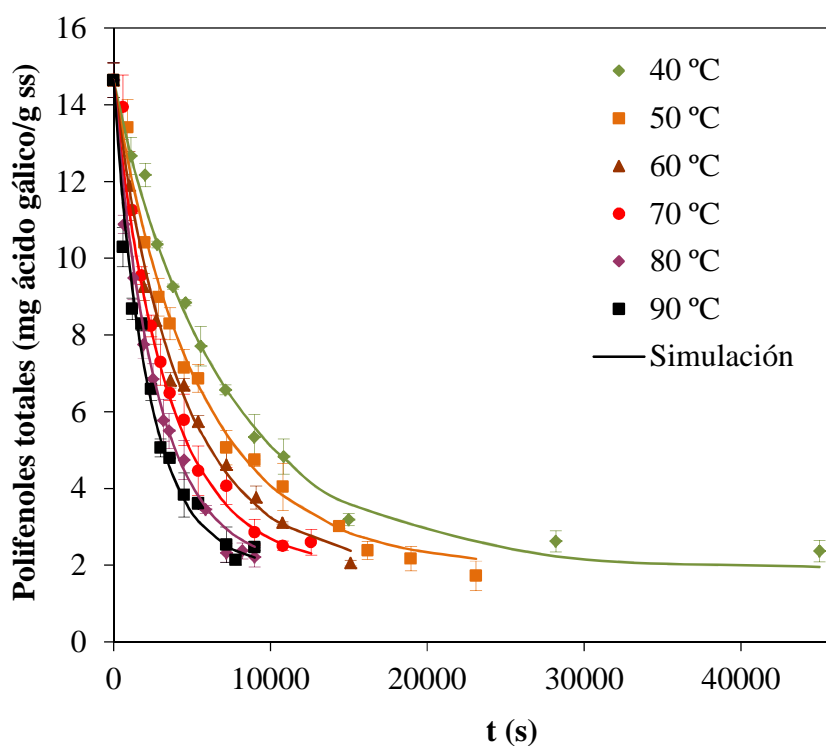


Figura 4.17. Degradación de polifenoles totales durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas. Resultados experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull.

Como se puede observar en estas figuras, se obtuvo una adecuada concordancia entre ambos grupos de datos, experimentales y simulados, presentando un elevado valor de coeficiente de correlación en todos los casos ($r^2 > 0.97$). Cabe destacar que la simulación de la evolución de la actividad antioxidante a 40 °C fue la menos satisfactoria (figura 4.18).

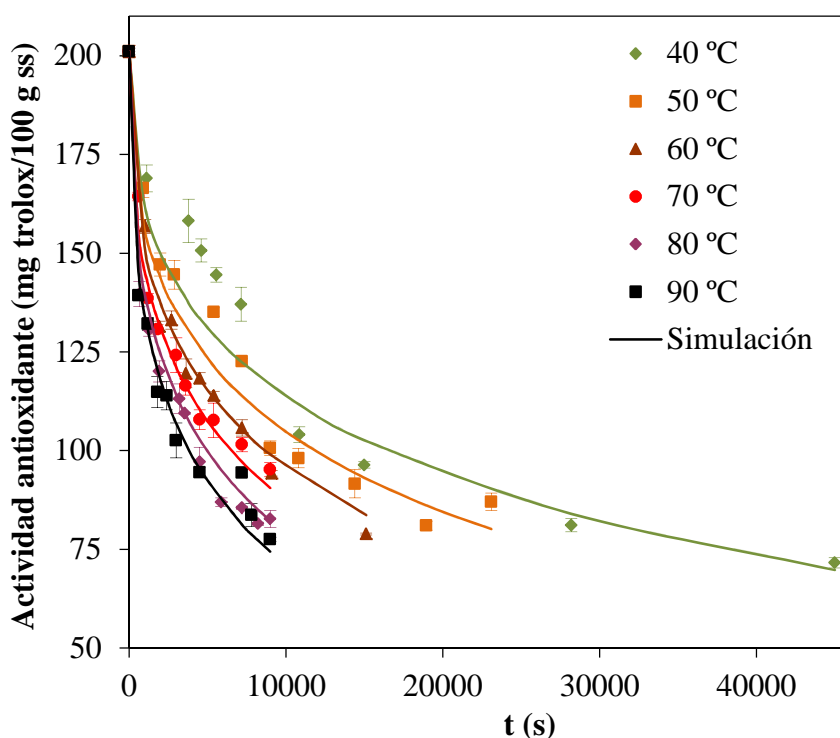


Figura 4.18. Degradación de la actividad antioxidante durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas. Resultados experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull.

En la tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos en la evaluación matemática del modelo de Weibull en base a su capacidad para representar los resultados experimentales; para ello se estimaron, para cada atributo de calidad, los parámetros estadísticos ERM y VAR a las diferentes temperaturas estudiadas. Si bien, puede concluirse que el modelo propuesto simula adecuadamente la degradación de los polifenoles totales en todo el intervalo de temperaturas estudiadas (40-90 °C), la simulación de las cinéticas de degradación de los carotenoides totales y la actividad antioxidante a 40 °C proporcionó resultados menos satisfactorios.

Tabla 4.6. Degradación de los atributos de calidad durante el secado de zanahoria a temperaturas diferentes temperaturas (40- 90 °C). Comparación entre los valores experimentales y simulados mediante el modelo de Weibull. Error relativo medio (ERM) y varianza explicada (VAR).

T (°C)	Carotenoides totales		Polifenoles totales		Actividad antioxidante	
	ERM (%)	VAR (%)	ERM (%)	VAR (%)	ERM (%)	VAR (%)
40	3.0	89.7	4.8	99.2	7.2	87.9
50	1.8	97.6	6.5	99.1	5.4	95.1
60	1.4	98.9	4.7	99.2	2.6	98.3
70	3.2	96.6	4.7	98.1	2.7	98.0
80	3.1	97.3	6.6	98.2	3.5	97.8
90	4.6	96.2	6.7	99.5	4.0	97.4
Media	2.8±1.2	97.1±3.3	5.7±1.0	98.9±0.6	3.6±1.8	97.3±4.0

La validez del modelo propuesto se analizó también mediante los residuos, determinando si los mismos presentan o no, una distribución normal y aleatoria. En la figura 4.19 se muestra la representación de los residuos frente a los valores estimados normalizados. La normalización de los datos se realizó dividiendo cada dato por la concentración inicial para los atributos de calidad evaluados en el intervalo de temperatura estudiado. Se puede observar una distribución aleatoria de los residuos próxima a cero (-0.08 a 0.10). Adicionalmente el test de Lilliefors confirmó que la distribución de los residuos puede considerarse normal ($p < 0.05$) para todo el intervalo de temperaturas (40-90 °C) en el caso de carotenoides totales y polifenoles totales; mientras que para la actividad antioxidante, únicamente dentro del intervalo de temperaturas de secado comprendido entre 50 y 90 °C ($p < 0.05$).

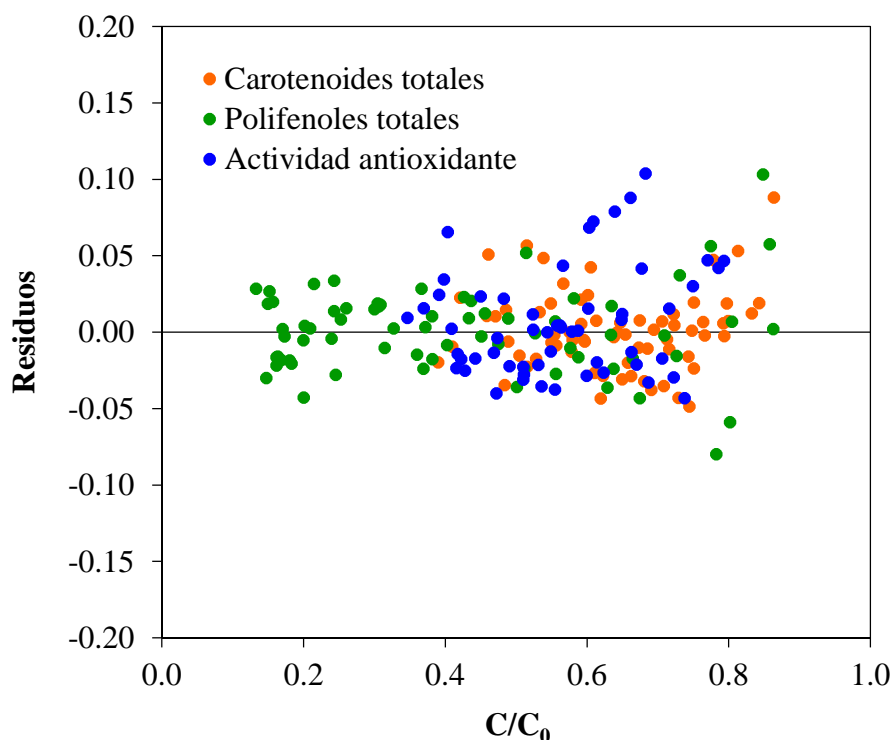


Figura 4.19. Simulación de la degradación de los atributos de calidad mediante el modelo de Weibull durante el secado de zanahoria a diferentes temperaturas (40-90 °C).
Distribución de los residuos.

En la figura 4.20 se ha representado la variación del contenido en carotenoides totales, estimado mediante los modelos propuestos (ecuaciones 3.5 y 3.19), en función del contenido de humedad final del producto y de la temperatura del aire de secado. Las superficies de la figura representadas con el mismo color corresponden a iguales contenidos en carotenoides totales. Como puede observarse en dicha figura (figura 4.20), considerando una concentración inicial de 1.66 mg/g ss, la concentración final de carotenoides totales varía entre 0.65 y 1.1 mg/g ss, para humedades finales comprendidas entre 0.5 y 2 kg/kg ss, respectivamente, lo que supone pérdidas de entre un 60.8 y un 33.7%, dependiendo de la temperatura de procesado, detectándose un máximo de retención a temperaturas comprendidas entre 45 y 55 °C.

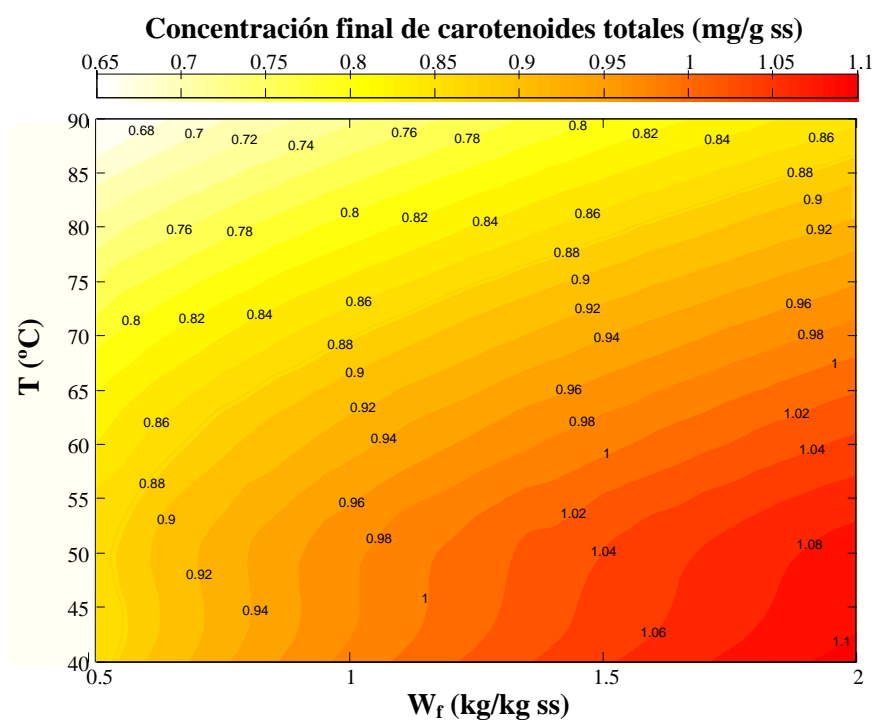


Figura 4.20. Concentración final de carotenoides totales (mg/g ss) en función de la humedad final del producto y de la temperatura de secado.

Del mismo modo, en la figura 4.21, se ha representado la variación del contenido en polifenoles totales estimado mediante los modelos propuestos (ecuaciones 3.5 y 3.19), en función del contenido de humedad final del producto y de la temperatura del aire de secado. En dicha figura puede observarse que las temperaturas del aire de secado comprendidas entre 65 y 85 °C permitieron obtener un producto con una mayor retención de estos compuestos. En este caso, para una concentración inicial de 14.64 mg ácido gálico/g ss, la concentración final varía entre 2.0 y 4.5 mg ácido gálico/g ss, para humedades finales comprendidas entre 0.5 y 2 kg/kg ss, respectivamente, lo que supone pérdidas de entre el 69.3 y el 86.3%, dependiendo de la temperatura del aire de secado.

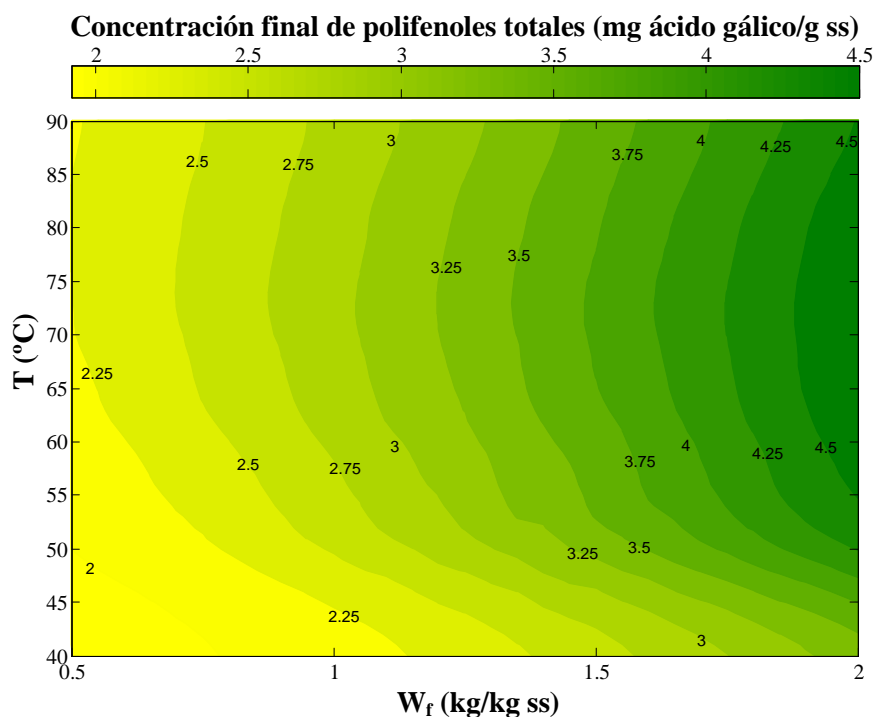


Figura 4.21. Concentración final de polifenoles totales (mg ácido gálico/g ss) en función de la humedad final del producto y de la temperatura de secado.

De forma similar, en la figura 4.22, se ha representado la variación de la actividad antioxidante, calculada de acuerdo a los modelos propuestos (ecuaciones 3.5 y 3.19), en función de la temperatura de secado y del contenido de humedad final del producto. Se observa como el secado a temperaturas de 55-70 °C permite una mayor retención de la actividad antioxidante de la zanahoria. Considerando una actividad antioxidante inicial de 201.1 mg trolox/100 g ss, al final del proceso de secado ésta desciende hasta valores comprendidos entre 60 y 110 mg trolox/100 g ss, para humedades finales comprendidas entre 0.5 y 2 kg/kg ss, respectivamente, lo que supone pérdidas de entre el 45.3 y el 70.2% de la actividad antioxidante inicial, dependiendo de la temperatura del aire de secado y del contenido de humedad final del producto.

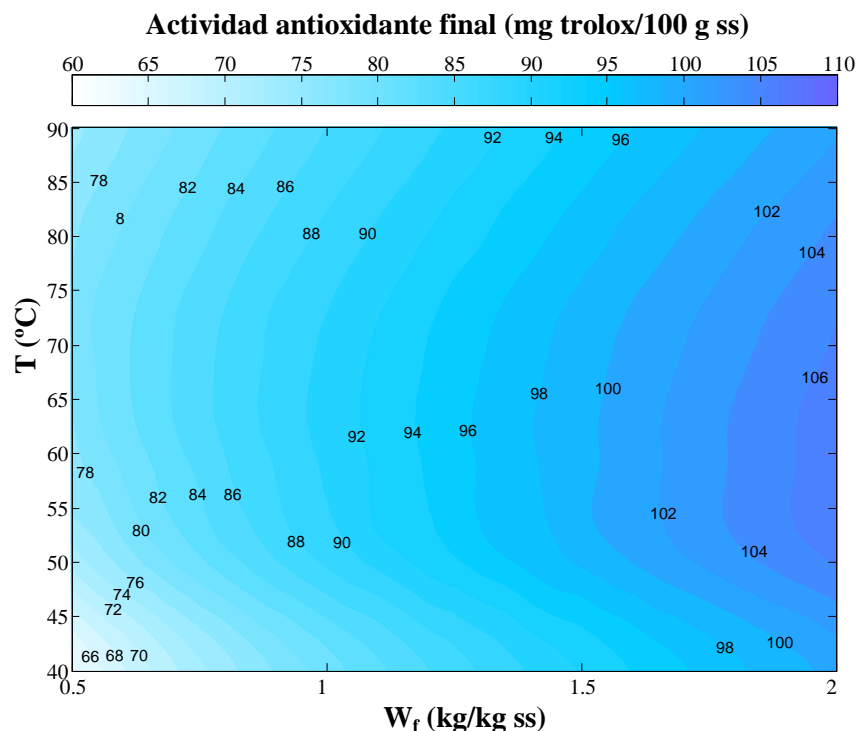


Figura 4.22 Actividad antioxidante final (mg trolox/100 g ss) en función de la humedad final del producto y de la temperatura de secado.

4.1.7. Optimización

Con el objetivo de determinar la temperatura óptima para el proceso de secado de zanahorias con aire caliente en base a optimizar la retención de los atributos de calidad del producto final se estableció la siguiente metodología.

Se utilizó la herramienta “fminbnd” de Matlab7.5 (The MathWorks Inc., EEUU), que permite encontrar un mínimo local de una función objetivo dependiente de una única variable, en este caso, la temperatura de secado, dentro del intervalo de temperaturas objeto de estudio (40-90 °C). Se buscó el mínimo de la función objetivo FO1 propuesta (ver apartado 3.5.1) para diferentes valores de humedad final del sólido, comprendidos entre 1.5 y 0.5 kg/kg ss. El valor mínimo de esta función FO1 correspondió a la mayor retención de cada uno de los atributos de calidad considerados, el contenido en carotenoides totales, en polifenoles totales y la actividad antioxidante.

En la figura 4.23 se ha representado la temperatura óptima estimada, correspondiente a la máxima retención de carotenoides totales, para diferentes

contenidos de humedad final. Así mismo, se muestran los porcentajes de retención de los tres atributos de calidad correspondientes a esas temperaturas óptimas.

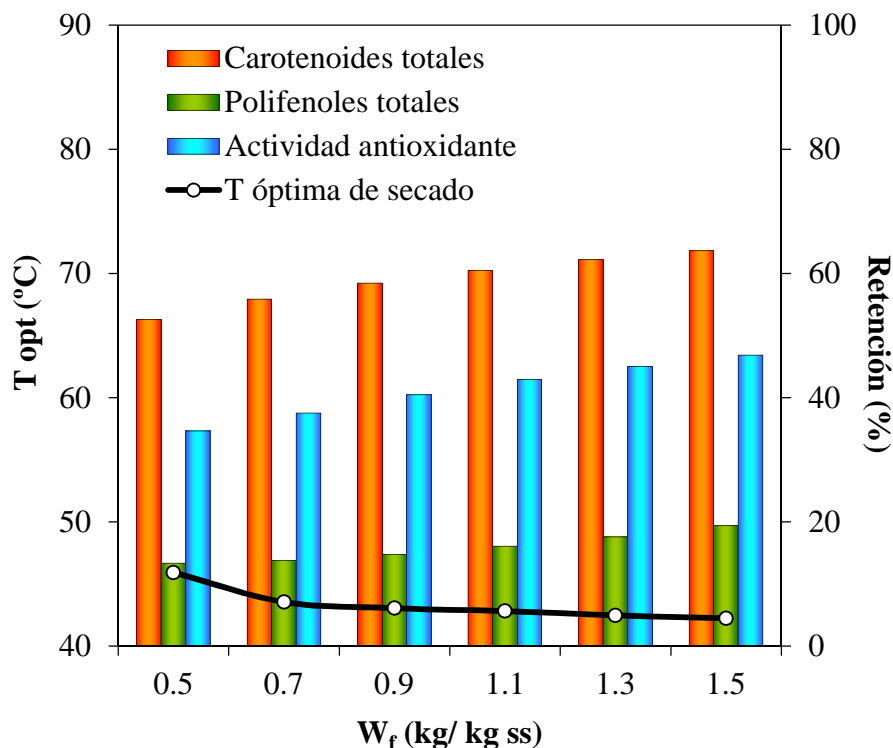


Figura 4.23. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de carotenoides totales de acuerdo a la función objetivo FO1 (ecuación 3.21). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.

La temperatura óptima de secado para maximizar la retención de carotenoides totales está comprendida entre 42.2 y 45.9 °C para contenidos de humedad final entre 1.5 y 0.5 kg/kg ss. Para estas temperaturas, los porcentajes de retención de carotenoides totales estuvieron comprendidos entre 63.7% para llegar a un contenido de humedad final de 1.5 kg/kg ss cuando el secado se realiza a 42.2 °C, y 52.6% para una humedad final de 0.5 kg/kg ss y una temperatura de 45.9%. Las correspondientes retenciones de polifenoles totales y de actividad antioxidante a estas temperaturas varían desde 19.4 a 13.4% para polifenoles totales y desde 46.9 a 34.7% para la retención de la actividad antioxidante.

Los valores de temperaturas óptimas de secado obtenidos, que minimiza las pérdidas de carotenoides totales en el secado de zanahoria, están en concordancia con otros estudios. Sanal et al. (2005) determinaron que a partir de los 55 °C la degradación de los carotenoides en muestras de zanahoria es significativamente elevada. Goula y Adamopoulos (2010) estudiaron la degradación del β -caroteno durante el secado convectivo de zanahorias en un intervalo de temperaturas entre 50 y 80 °C, determinando que la mayor retención de carotenoides se obtiene a la temperatura más baja estudiada (50 °C).

En la figura 4.24 se representan las temperaturas óptimas estimadas correspondientes al máximo de retención de polifenoles totales, para diferentes contenidos de humedad final. Así mismo, se muestra la retención de los tres atributos de calidad correspondientes a esas temperaturas óptimas.

La temperatura óptima de secado que permite la mayor retención de polifenoles totales está comprendida entre 69.5 y 75.0 °C para contenidos de humedad final entre 1.5 y 0.5 kg/kg ss, respectivamente. Para esas temperaturas, los porcentajes de retención de polifenoles totales estarían entre 25.8 y 15.4%, entre 56.7 y 45.8% de retención de carotenoides totales y entre 49.3 y 39.0% de retención de la actividad antioxidante.

Chantaro et al. (2008) evaluaron el efecto del secado sobre el contenido en polifenoles totales en piel de zanahoria, observando pérdidas debidas al proceso de secado, sin encontrar diferencias significativas dependientes de la temperatura de secado, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 60 y 80 °C. Para reducir el impacto del proceso de secado sobre el contenido de polifenoles totales del producto final, diferentes autores han sugerido la utilización de altas temperaturas y tiempos cortos (Chantaro et al., 2008; Soria et al., 2010; Im et al., 2011).

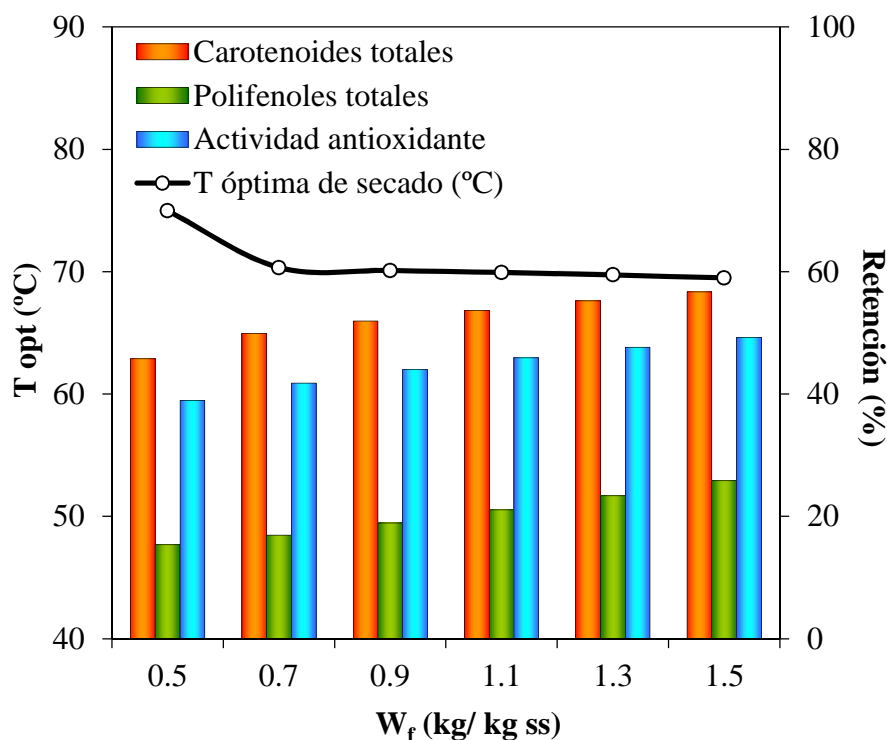


Figura 4.24. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de polifenoles totales de acuerdo a la función objetivo FO1 (ecuación 3.21). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.

En la figura 4.25 se ha representado la temperatura óptima estimada, correspondiente a la máxima retención de la actividad antioxidante, para diferentes contenidos de humedad final. Así mismo, se muestran los porcentajes de retención de los tres atributos de calidad correspondientes a esas temperaturas óptimas.

Las temperaturas óptimas de secado que permiten la máxima retención de la actividad antioxidante están comprendidas entre 57.7 y 69.6 °C para contenidos de humedad final entre 1.5 y 0.5 kg/kg ss, respectivamente. Para estas temperaturas, el porcentaje de retención de la actividad antioxidante está comprendida entre el 39.3 y 49.5%, entre el 47.9 y 60.7% el de carotenoides totales y entre 15.3 y 24.7% el de polifenoles totales.

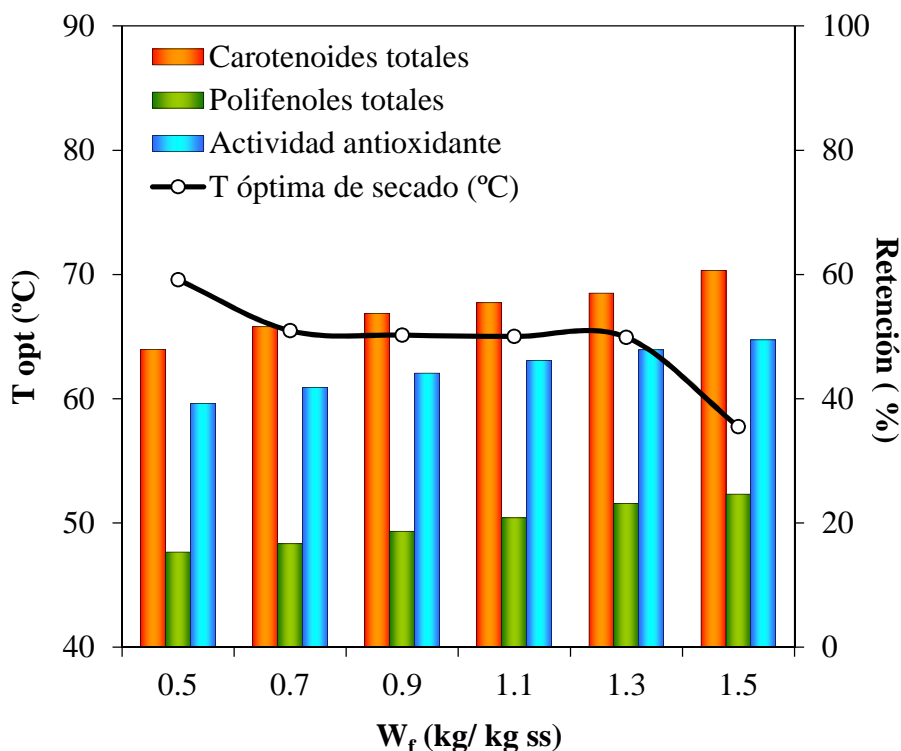


Figura 4.25. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de la actividad antioxidante de acuerdo a la función objetivo FO1 (ecuación 3.21). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.

Diferentes autores observaron que la pérdida de la actividad antioxidante es proporcional a la temperatura de secado y se relaciona con la pérdida de polifenoles ya que a estos últimos se les atribuye la mayor actividad antioxidante en frutas y vegetales (Chantaro et al., 2008; Im et al., 2011).

En resumen, se ha obtenido un intervalo de temperaturas óptimas de secado, y bajo estas condiciones de secado se maximizó la retención de cada atributo de calidad considerado de manera independiente. En el caso de los carotenoides totales, la máxima retención se obtiene en el intervalo de temperaturas del aire de secado comprendidas entre 42.2 y 45.9 °C, mientras que para conservar los polifenoles totales, la temperatura óptima se sitúa dentro del intervalo entre 69.5 y 75.0 °C, y finalmente la actividad antioxidante presenta las menores pérdidas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 57.7 °C y 69.6 °C.

Como se ha descrito previamente, uno de los objetivos planteados fue determinar las condiciones óptimas de secado que permitan obtener un concentrado de fibra alimentaria de zanahoria de calidad, es decir con la máxima retención de aquellos compuestos que garantizan su calidad nutricional. Con el fin de establecer la temperatura del aire óptima para llevar a cabo el proceso de secado de zanahoria maximizando simultáneamente la retención relativa de los tres parámetros de calidad, se procedió a determinar el mínimo de la función objetivo FO2 (ecuación 3.22) según la metodología descrita previamente. Esta función objetivo depende del contenido inicial y final de cada atributo para un contenido de humedad final determinado, y también es función de las concentraciones mínimas obtenidas en la optimización individual de cada atributo de calidad.

En la figura 4.26 se presentan los resultados obtenidos al realizar la optimización según la función FO2.

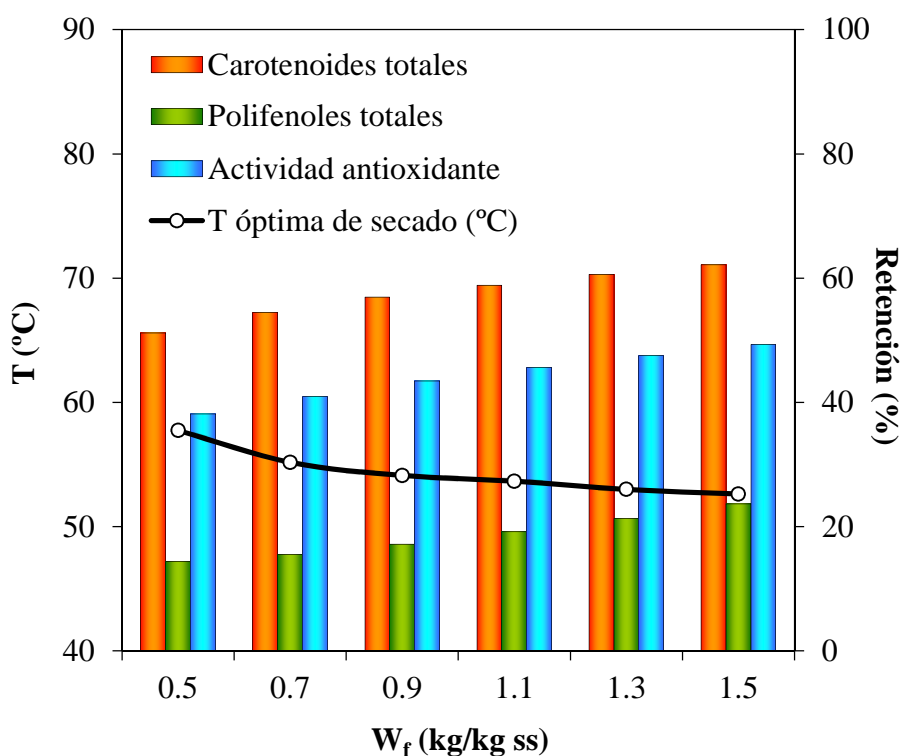


Figura 4.26. Temperaturas óptimas que maximizan la retención de los atributos de calidad de acuerdo a la función objetivo FO2 (ecuación 3.22). Retención de carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante a las temperaturas óptimas, para diferentes contenidos de humedad final.

Como se puede observar, la temperatura de secado óptima para obtener la mayor retención de los tres parámetros de calidad estudiados de acuerdo a la función FO2 varía desde 52.6 °C para un contenido de humedad final de 1.5 kg/kg ss hasta 57.7 °C para un contenido de humedad final de 0.5 kg/kg ss. En este intervalo de temperatura el porcentaje de retención de carotenoides totales varía entre 62.1 y 51.2%, que corresponde a una diferencia en la retención entre el 1.6 y 1.4% respecto a los valores óptimos individuales; mientras que la retención de polifenoles totales varía entre 23.7 y 14.4% y la diferencia en la retención respecto a sus óptimos individuales comprendida entre el 0.2 y 1.0%; por último, la retención de la actividad antioxidante varía entre 49.3 y 38.1%, disminuyendo con respecto a sus valores óptimos individuales entre 0.2 y 1.1%.

4.1.8. Obtención y caracterización del concentrado de fibra de zanahoria

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la optimización del proceso de secado de zanahoria utilizando atributos de calidad se realizó el cambio de escala para obtener, a partir de zanahorias deshidratadas, el concentrado de fibra alimentaria. Se procedió al secado de zanahoria a escala piloto a una temperatura de 60 °C y una velocidad de aire de 1.5 m/s, con el fin de obtener concentrado en fibra alimentaria de calidad. Después del secado se procedió a su trituración y tamizado hasta un tamaño de partícula comprendido entre 0.355 y 0.180 mm (figura 3.13).

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del concentrado de fibra alimentaria de zanahoria.

4.1.8.1. Fibra alimentaria: contenido y composición química

El concentrado de fibra de zanahoria presentó una humedad de 0.068 ± 0.002 kg/kg ss y un contenido de fibra alimentaria de $53.6 \pm 0.2\%$ ss. Este valor del contenido en fibra es similar al publicado por Chau et al. (2007), quienes determinaron que la pulpa de zanahoria después de la extracción del zumo contenía un 56.3% ss de fibra alimentaria. Figuerola et al. (2005) consiguieron concentrados de fibra a partir de subproductos de la industria de

elaboración de zumos de frutas, los cuales contenían entre 44.2 y 89.2% ss de fibra alimentaria.

En la tabla 4.7 se muestra la composición porcentual en los diferentes azúcares simples, a partir de los cuales se pudieron determinar los polisacáridos constituyentes de las paredes celulares del concentrado de fibra de zanahoria.

Tabla 4.7. Composición en azúcares simples que forman la pared celular del concentrado de fibra de zanahoria (g/100 g de fibra alimentaria).

Azúcares	Valores
Arabinosa	7.3 ± 1.4
Fucosa	Trazas
Galactosa	10.1 ± 1.5
Glucosa	35.8 ± 3.4
Manosa	2.9 ± 0.1
Ramnosa	1.7 ± 0.2
Xilosa	1.8 ± 0.4
Ácidos Urónicos	40.3 ± 3.1

Los azúcares más abundantes en el concentrado de fibra de zanahoria fueron los ácidos urónicos y la glucosa, seguidos por la galactosa, arabinosa y en menor proporción manosa, xilosa y ramnosa, no detectándose fucosa.

La celulosa, homopolímero formado por unidades de glucosa, es un polisacárido que se organiza en microfibrillas unidas mediante puentes de hidrógeno, y representa entre el 15 y el 35% (ss) de las paredes celulares de frutas y hortalizas. Las hemicelulosas son heteropolisacáridos, de las cuales destacan los xiloglucanos por su presencia en la mayoría de las frutas y hortalizas. Los xiloglucanos están formados por una cadena principal de glucosa con ramificaciones de xilosa, fucosa, galactosa y arabinosa. Un segundo grupo de polisacáridos perteneciente al grupo de las hemicelulosas son los xilanos acídicos o glucuronoxilanos, compuestos por una cadena principal de xilosa y ramificaciones de ácido glucurónico. Las sustancias pécticas forman un complejo

grupo de polisacáridos que se caracterizan por la presencia, principalmente de unidades de ácido galacturónico, destacando por su abundancia los homogalacturonanos y ramnogalacturonanos. En este último grupo de pectinas destaca la presencia de ramnosa en la cadena principal, intercalada entre unidades de ácido galacturónico, así como la presencia de ramificaciones formadas por arabinosa y galactosa.

La composición en polisacáridos presentes en la fibra alimentaria de zanahoria se pudo deducir a partir de la composición en azúcares simples. Los polisacáridos de tipo pécticos (59.5%) fueron predominantes en el concentrado de fibra alimentaria de zanahoria consecuencia de la concentración de ácidos urónicos (40.3% del total de monosacáridos), galactosa (10.1%) y arabinosa (7.3%) y, en menor medida ramnosa (1.7%) que presentan.

La celulosa presenta la característica de ser muy insoluble en agua, consecuencia de la formación de enlaces por puente de hidrógeno, tanto intra como intermoleculares; en este trabajo se consiguió la sulfatación de la glucosa mediante el uso de ácido sulfúrico concentrado rompiendo los enlaces de puente de hidrógeno entre las cadenas de celulosa. Por lo tanto, la presencia de celulosa pudo deducirse ya que la mayoría de la glucosa (90%) sólo pudo ser liberada después de la hidrólisis Saeman (Femenia et al., 2009). La celulosa fue el segundo tipo de polímero más abundante de la pared celular, lo que representa el 32.2% de la fibra alimentaria de zanahoria.

Por último, la aparición de relativamente pequeñas cantidades de xilosa y manosa es indicativo de la presencia de hemicelulosas, que representan el 8.3% del concentrado de fibra alimentaria de zanahoria.

Chau et al. (2004) determinaron un perfil similar de azúcares en fibra de zanahoria obtenida como subproducto de la industria de zumos, siendo los ácidos urónicos y la glucosa los azúcares simples mas abundantes, con valores comprendidos entre 24.9-34.2 g/100 g de fibra y 24.6-25.2 g/100g de fibra, respectivamente; seguidos en abundancia por la galactosa (21.0-25.9 g/100 g de fibra), arabinosa (10.2-12.0 g/100 g de fibra) y manosa (6.4-9.9 g/100 g de fibra).

4.1.8.2. Propiedades funcionales

Hinchamiento

El hinchamiento observado en el concentrado de fibra de zanahoria fue de 33.3 ± 1.6 ml/g concentrado de fibra con un tamaño de partícula comprendido entre 0.188-0.355 mm. Este valor se encuentra dentro del intervalo de valores publicados en la bibliografía para diferentes vegetales. Chau et al. (2007) estudiaron como afecta el tamaño de las partículas de concentrado de fibra de zanahoria (obtenida mediante deshidratación de pulpa de zanahoria a 40 °C durante 48 h) en sus propiedades funcionales, determinado que el hinchamiento aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, desde 18.0 ml/g concentrado de fibra con tamaño de partícula de 132 μ m hasta 62.2 ml agua/g concentrado de fibra con tamaño de 7.2 μ m. Femenia et al. (2009) determinaron valores entre 20 y 48 ml/g concentrado de fibra para kiwi secado a diferentes temperaturas (30-90 °C) y con diferente grado de maduración.

Capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua del concentrado de fibra de zanahoria fue de 18.6 ± 1.4 g/g concentrado de fibra. Este valor se encuentra dentro del intervalo de valores determinado por Chau et al. (2007), 12.5 g/g concentrado de fibra de zanahoria con tamaño de partícula de 132 μ m hasta 42.5 g/g concentrado de fibra con tamaño de 7.2 μ m. Fuentes-Alventosa et al (2009) obtuvieron fibra alimentaria de subproductos de espárragos mediante diferentes métodos de extracción, determinando valores de capacidad de retención de agua comprendidos entre 11.4 g/g fibra y 20.3 g/g fibra.

Capacidad de retención de lípidos

La capacidad de retención de aceite del concentrado de fibra de zanahoria fue de 5.54 ± 0.05 g/g concentrado de fibra. Este valor está dentro del intervalo de valores publicado por Chau et al. (2004) para fibra alimentaria de zanahoria (1.50-6.56 g/g concentrado de fibra), por López et al. (1996) en alcachofas (1.26-

5.68 g/g concentrado de fibra) y por Fuentes-Alventosa et al. (2009) en subproductos de espárragos (5.28-8.53 g/g concentrado de fibra). Se observó que la fibra procedente de hortalizas presenta valores superiores de retención de aceite que los concentrados de fibras procedentes de frutas cuyos valores oscilan entre 0.6-1.8 g/g concentrado de fibra (Figuerola et al., 2005).

En conclusión y desde el punto de vista tecnológico, las propiedades funcionales del concentrado de fibra de zanahoria le han conferido características adecuadas para su uso como ingrediente funcional en matrices ricas en grasas, como puede ser los embutidos.

4.1.8.3. Carotenoides totales, polifenoles totales y actividad antioxidante

El concentrado de fibra de zanahoria obtenido a escala piloto presentó un contenido en carotenoides totales de 0.76 ± 0.03 mg/g ss, de polifenoles totales de 1.7 ± 0.2 mg ácido gálico/g ss y de actividad antioxidante de 63.5 ± 0.5 mg trolox/100 g ss. Estos valores representan el 46% de retención de carotenoides totales, 10% de retención de polifenoles totales y 32% de retención de actividad antioxidante respecto a la muestra fresca. Los porcentajes de retención están de acuerdo con los valores obtenidos en el estudio de la optimización del secado de zanahoria, siendo levemente inferiores a los que se muestran en la gráfica 4.26 debido a que el concentrado de fibra se deshidrató hasta un contenido de humedad inferior (0.068 kg/kg ss).

4.2. ELABORACIÓN DE SOBRASADA ENRIQUECIDA EN UN CONCENTRADO DE FIBRA DE ZANAHORIA

De acuerdo con la metodología propuesta, se obtuvo un concentrado de fibra de zanahoria (CFZ) de elevada calidad y con características funcionales adecuada para su incorporación en matrices ricas en grasa. Por lo tanto siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.1.2.2 se elaboraron muestras de sobrasada enriquecida en CFZ en diferentes proporciones (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9%, y S12: 12%). Con el fin de determinar el efecto de la incorporación de fibra en el embutido crudo curado (sobrasada), se analizó la composición inicial del producto y se llevó a cabo un seguimiento del secado-maduración durante 53 días mediante los parámetros bioquímicos, microbiológicos, texturales y microestructurales indicativos de la evolución del proceso y de la calidad del producto, así como de las curvas de secado.

4.2.1. Caracterización

En la tabla 4.8 se presentan los valores del contenido en grasa, proteína y cenizas de las diferentes muestras de sobrasadas al inicio (t=0 días) y final (t=53 días) del proceso de secado-maduración. Como era de esperar, las muestras con mayor contenido de fibra alimentaria de zanahoria presentaron menores contenidos en grasa. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en el contenido de proteínas y cenizas entre las diferentes muestras.

Se puede observar que el contenido de humedad disminuye significativamente ($p < 0.05$) a medida que aumenta el contenido en fibra alimentaria de zanahoria, tanto al inicio como al final del secado-maduración. El contenido inicial de humedad de la sobrasada control (S0) fue de $43.6 \pm 0.2\%$ ss y al final del secado-maduración alcanzó un valor de $26.4 \pm 0.1\%$ ss. Estos resultados están de acuerdo con los publicados por otros autores para el secado-maduración de sobrasada (Rosselló et al., 1995; Llull et al., 2002; Simal et al., 2003).

Tabla 4.8. Contenido de humedad inicial y final (a los 53 días de secado-maduración) y contenido en grasa, proteína y ceniza en muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9%, y S12: 12%) al inicio del proceso de secado-maduración.

Muestras	Humedad t=0 días (% ss)	Humedad t=53 días (% ss)	Grasa (% ss)	Proteína (% ss)	Ceniza (% ss)
S0	43.6 ± 0.2 ^a	26.4 ± 0.1 ^a	75.1 ± 1.1 ^a	14.5 ± 0.3 ^a	4.69 ± 0.18 ^a
S3	42.3 ± 0.2 ^b	23.9 ± 0.4 ^b	75.9 ± 0.6 ^a	13.9 ± 0.5 ^a	4.69 ± 0.14 ^a
S6	41.1 ± 0.1 ^c	22.2 ± 0.1 ^c	73.6 ± 1.4 ^a	13.4 ± 0.4 ^a	4.71 ± 0.10 ^a
S9	39.8 ± 0.1 ^d	21.4 ± 0.2 ^{cd}	69.2 ± 1.2 ^b	13.4 ± 0.3 ^a	4.82 ± 0.05 ^a
S12	38.6 ± 0.2 ^e	20.5 ± 0.3 ^d	67.7 ± 1.0 ^b	14.3 ± 0.5 ^a	4.83 ± 0.04 ^a

*^{a-e}: Valores en la misma columna con letras diferentes, son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

4.2.2. Evolución de los parámetros físico-químicos, texturales, microestructurales y microbiológicos, durante el secado-maduración de la sobrasada

La obtención de una sobrasada con características organolépticas (textura, color, sabor y aroma) adecuadas depende del correcto desarrollo de los procesos proteolíticos y lipolíticos.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la adición de concentrado en fibra alimentaria de zanahoria en el proceso de secado-maduración de sobrasada se realizaron las determinaciones de diferentes parámetros:

- Como indicadores básicos del proceso de secado-maduración se determinaron periódicamente la actividad de agua y el pH.
- El estudio del proceso proteolítico se realizó mediante las determinaciones de nitrógeno no proteico y de la microestructura de la fibra muscular.

- El estudio del proceso de lipólisis se realizó mediante el seguimiento de los microorganismos lipolíticos y del contenido de ácidos grasos libres.
- Las modificaciones físicas se valoraron mediante ensayos de TPA (dureza y trabajo de compresión) y mediante la evaluación de los cambios en el color.
- Para concluir, se realizó un análisis sensorial hedónico al final del proceso de secado-maduración.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de sobrasada durante el secado-maduración; se presentan los valores medios y sus desviaciones estándar.

4.2.2.1. Actividad de agua

La variación de la actividad de agua durante el proceso de secado-maduración de las muestras de sobrasada enriquecidas con concentrado de fibra de zanahoria, junto a la evolución en la sobrasada control se presenta en la figura 4.27. En ella se puede observar en todas las muestras, un descenso significativo ($p < 0.05$) de la a_w durante todo el proceso de secado-maduración. En el caso de la muestra control (S0) se observó un descenso desde 0.943 hasta 0.899; y en la muestra de sobrasada enriquecida con 12% de fibra alimentaria desde 0.920 hasta 0.835. El análisis de varianza indica que el tiempo de secado-maduración afectó significativamente ($p < 0.05$) a la actividad de agua de las muestras de sobrasada, con un elevado valor del estadístico F (6751). Este comportamiento coincide con el observado en otros trabajos sobre este mismo embutido (Rosselló et al., 1995).

Los resultados presentados en la figura 4.27 muestran que a un tiempo determinado de secado-maduración las muestras de sobrasada enriquecida con el CFZ presentaron valores de actividad de agua más bajos que los de la sobrasada control. La realización de un test ANOVA indicó que la incorporación de CFZ afecta significativamente ($p < 0.05$) a la actividad de agua ($F=3575$). Un efecto

similar ha sido descrito por otros autores en embutidos crudos curados enriquecidos con fibra alimentaria (Mendoza et al., 2001; García et al., 2002).

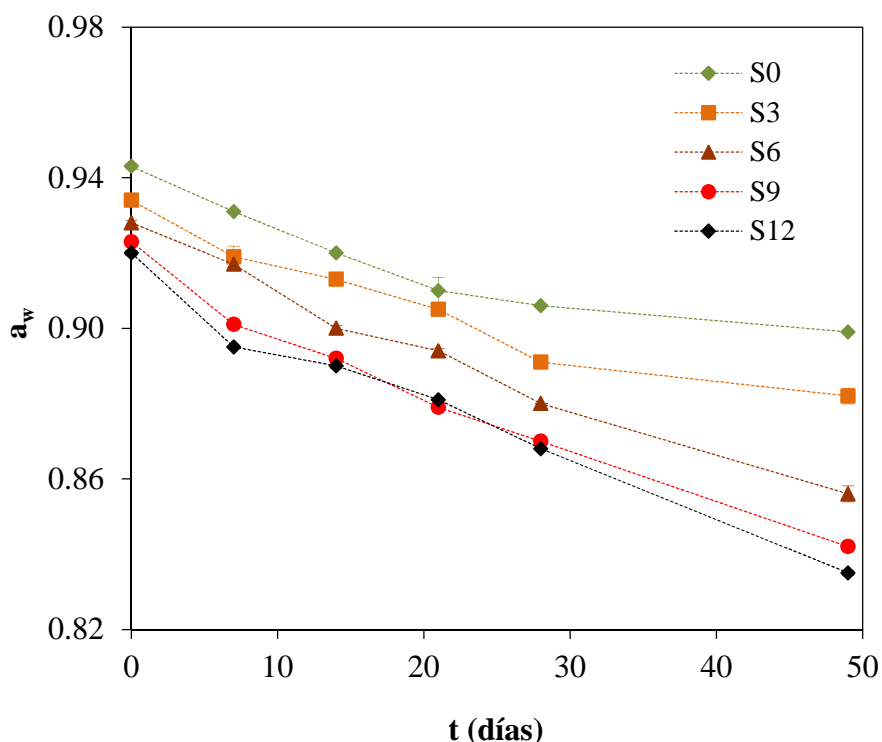


Figura 4.27. Evolución de la actividad de agua durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).

4.2.2.2. pH

El descenso del pH durante el secado-maduración es una característica habitual en los embutidos crudos curados, consecuencia de la fermentación láctica (Urso et al., 2006). La industria utiliza la medición del pH como un indicador del proceso de fermentación; considerando que el mismo ha tenido lugar correctamente cuando el valor del pH al final del proceso de secado-maduración de sobrasada está comprendido entre 4.2 y 5.8 (Puig et al., 1989).

Como se puede observar en la figura 4.28, la muestra control mostró una marcada disminución del pH durante el secado-maduración, desde un pH inicial de 5.76 ± 0.01 hasta un valor de 4.85 ± 0.01 al final del proceso. Esta evolución del pH es similar a la descrita por Rosselló et al. (1995) para el secado-maduración

de sobrasada y similar a la observada en otros embutidos fermentados (Muguerza et al., 2002).

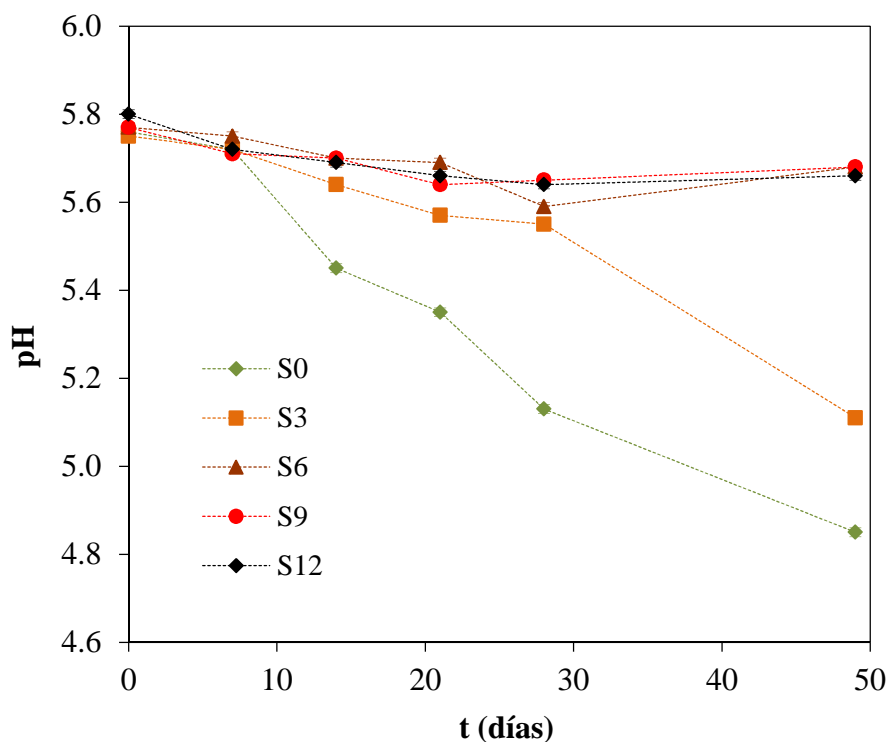


Figura 4.28. Evolución del pH durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).

Las muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ y la sobrasada control mostraron pH iniciales similares, de aproximadamente 5.8. Sin embargo, durante el secado-maduración, el pH se vio significativamente afectado por el porcentaje de CFZ incorporado ($p < 0.05$). El análisis de varianza ha permitido identificar tres comportamientos diferentes al estudiar el efecto de la adición de fibra sobre el pH ($F=7833$): en primer lugar, la muestra control (S0) que presentó un comportamiento típico de este tipo de embutido; en segundo lugar, la muestras enriquecida con un 3% (S3) que mostró una menor disminución del pH que la muestra control (S0) pero mayor a la experimentada por las muestras con mayor contenido en fibra, disminuyendo desde un valor inicial de 5.75 hasta un valor final de 5.11; en tercer lugar, las muestras con elevado contenido en fibra (S6, S9 y S12) no presentaron diferencias significativas entre ellas, pero si respecto a las

muestras S0 y S3, presentando valores de pH prácticamente constantes durante todo el proceso de secado-maduración. Estudios recientes indican que la fibra alimentaria soluble es capaz de unirse a los ácidos biliares, de manera análoga a la unión de la fibra alimentaria insoluble con el colesterol (Zacherl et al., 2011). En base a estos resultados, este cambio en la evolución del pH de las muestras de sobrasadas con elevados porcentajes de CFZ puede deberse a la capacidad que tiene la fibra de retener moléculas orgánicas; así posiblemente la fibra alimentaria se ha unido al ácido láctico responsable del descenso del pH, amortiguando su efecto.

4.2.2.3. Nitrógeno no proteico

La proteólisis que tiene lugar durante el secado-maduración de los embutidos crudos curados queda reflejada en un aumento en la concentración en nitrógeno no proteico (De Masi et al., 1990; Soriano et al., 2007).

En la figura 4.29 se presenta la evolución del contenido en nitrógeno no proteico (NNP) con el tiempo de secado-maduración para las distintas muestras de sobrasada. La muestra control (S0) presentó un contenido inicial en NNP de 8.7 ± 0.3 g/100 g NT. Este valor se incrementó hasta el día 14 y luego se mantuvo constante hasta el final del secado-maduración, presentando un valor final de 12.5 ± 1.3 g/100 g NT. El valor inicial de NNP fue similar al publicado por Salgado et al. (2005) para chorizo de cebolla y el valor final de NNP fue comparable a los publicados por Zanardi et al. (2004) para diferentes tipos de embutidos fermentados.

Al evaluar el efecto del tiempo de secado-maduración sobre el contenido en NNP, la aplicación de un análisis de la varianza indicó que se presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$ y $F = 79$) a 0, 7 y 14 días de secado-maduración, no detectándose diferencias en el contenido de NNP a partir de los 14 días.

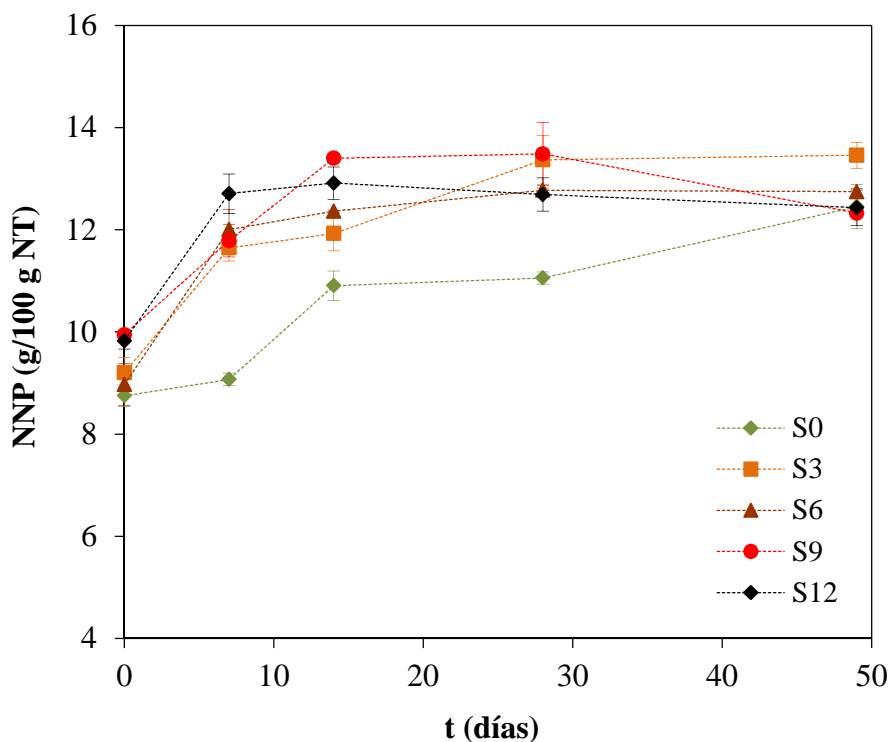


Figura 4.29. Evolución del contenido en nitrógeno no proteico (NNP) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%)

Al evaluar el efecto del porcentaje de CFZ incorporado sobre la evolución del contenido en NNP, el análisis de varianza permite diferenciar dos grupos significativamente diferentes ($p < 0.05$), por un lado la muestra control y por el otro las muestras enriquecidas ($F=26$), sin embargo, tal y como queda reflejado en la figura 4.29, esta diferencia no se observa a los 53 días de secado-maduración, alcanzándose al final del proceso de secado valores similares en NNP en todas las muestras.

4.2.2.4. Microestructura

Se llevó a cabo la observación de la microestructura mediante microscopía óptica de las diferentes muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ y la muestra control durante el proceso de secado-maduración. A modo de ejemplo y para facilitar la observación de los cambios, en la figura 4.30 se presentan las imágenes de la microestructura de las muestras S0, S6 y S12, con 0, 6 y 12% de CFZ respectivamente al inicio del secado-maduración. En esta figura se presenta

una imagen general del embutido que permite identificar sus componentes. Se pueden observar las siguientes estructuras celulares: células de origen vegetal, tejido conjuntivo, tejido adiposo y fibras musculares.

En la figura 4.30 (a) se presenta la microestructura de la sobrasada control; en la misma se pueden observar células de origen vegetal debido a la presencia de pimentón en la formulación, que muestran geometría esférica con paredes celulares gruesas y gránulos de pigmentos en el interior. En las imágenes correspondientes a las sobrasadas enriquecidas con 6% de CFZ (figura 4.30 (b)) y 12% de CFZ (figura 4.30 (c)) se pueden observar dos tipos diferentes de células vegetales, que responden a la presencia de pimentón y zanahoria. Las células de zanahoria tienen una geometría poligonal y las paredes celulares más finas que las de pimentón. Al comparar las imágenes de las sobrasadas enriquecidas con 6 y 12% de CFZ, se puede observar, como era de esperar, el aumento proporcional en la cantidad de células de zanahoria con el aumento del contenido en concentrado de fibra de zanahoria.

Para evaluar el efecto de la incorporación de CFZ en el proceso proteolítico, se ha dirigido la observación hacia el tejido muscular. La figura 4.31 muestra la microestructura del músculo de las muestras con 0, 6 y 12% de CFZ al inicio (0 días) y al final del secado-maduración (53 días). No se detectaron diferencias entre las muestras enriquecidas en CFZ y la muestra control.

Al evaluar el efecto del tiempo de secado-maduración sobre la microestructura de las fibras musculares se observaron cambios importantes. Al inicio del secado-maduración las fibras musculares presentaron una estructura poligonal y espacios intersticiales característicos. Al final del secado-maduración (53 días), la estructura muscular se degradó debido a la proteólisis, y se observó la pérdida de la geometría poligonal de las células musculares y los espacios intersticiales fueron cada vez más pequeños y más irregulares. Estos cambios en la microestructura concordaron con los resultados obtenidos al evaluar el efecto del tiempo de secado-maduración y de la incorporación de CFZ en el contenido en nitrógeno no proteico.

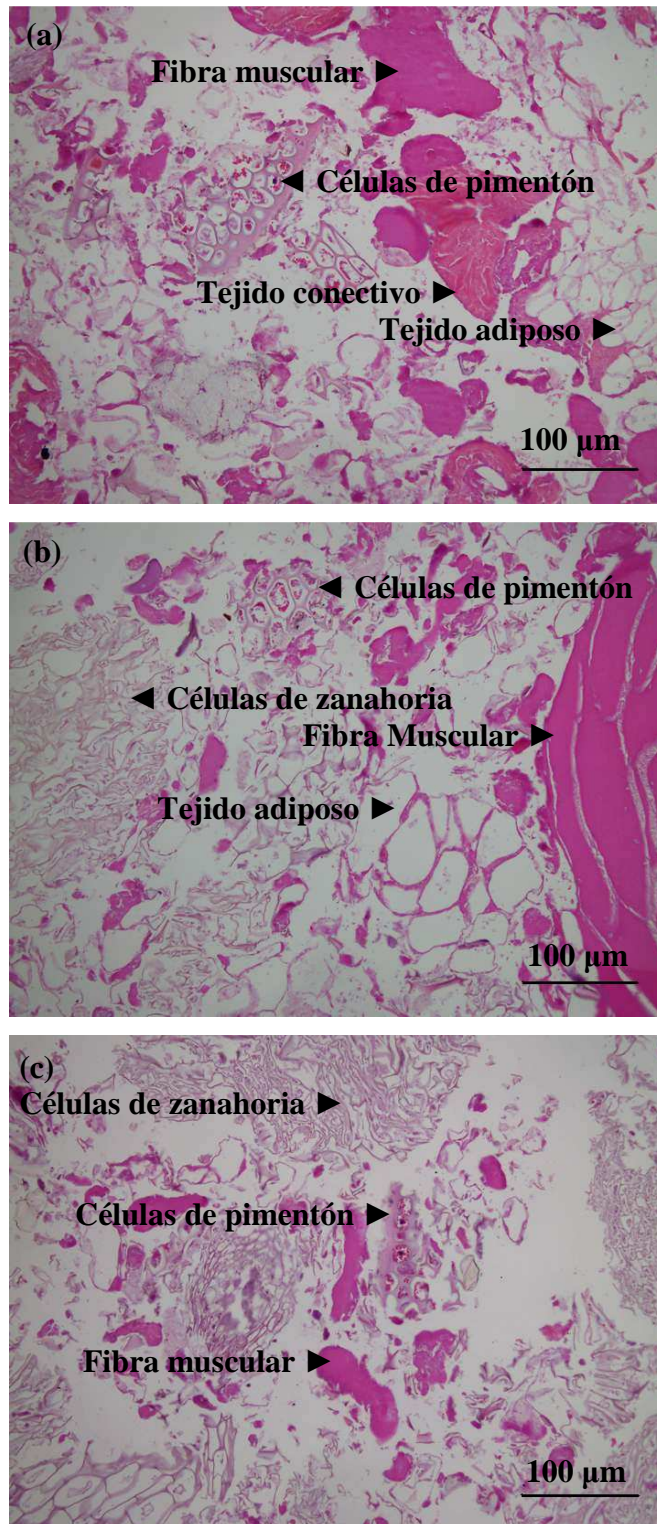


Figura 4.30. Microestructura de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ al inicio del proceso de secado-maduración ($\times 200$): (a) S0 (0%), (b) S6 (6%), y (c) S12 (12%).

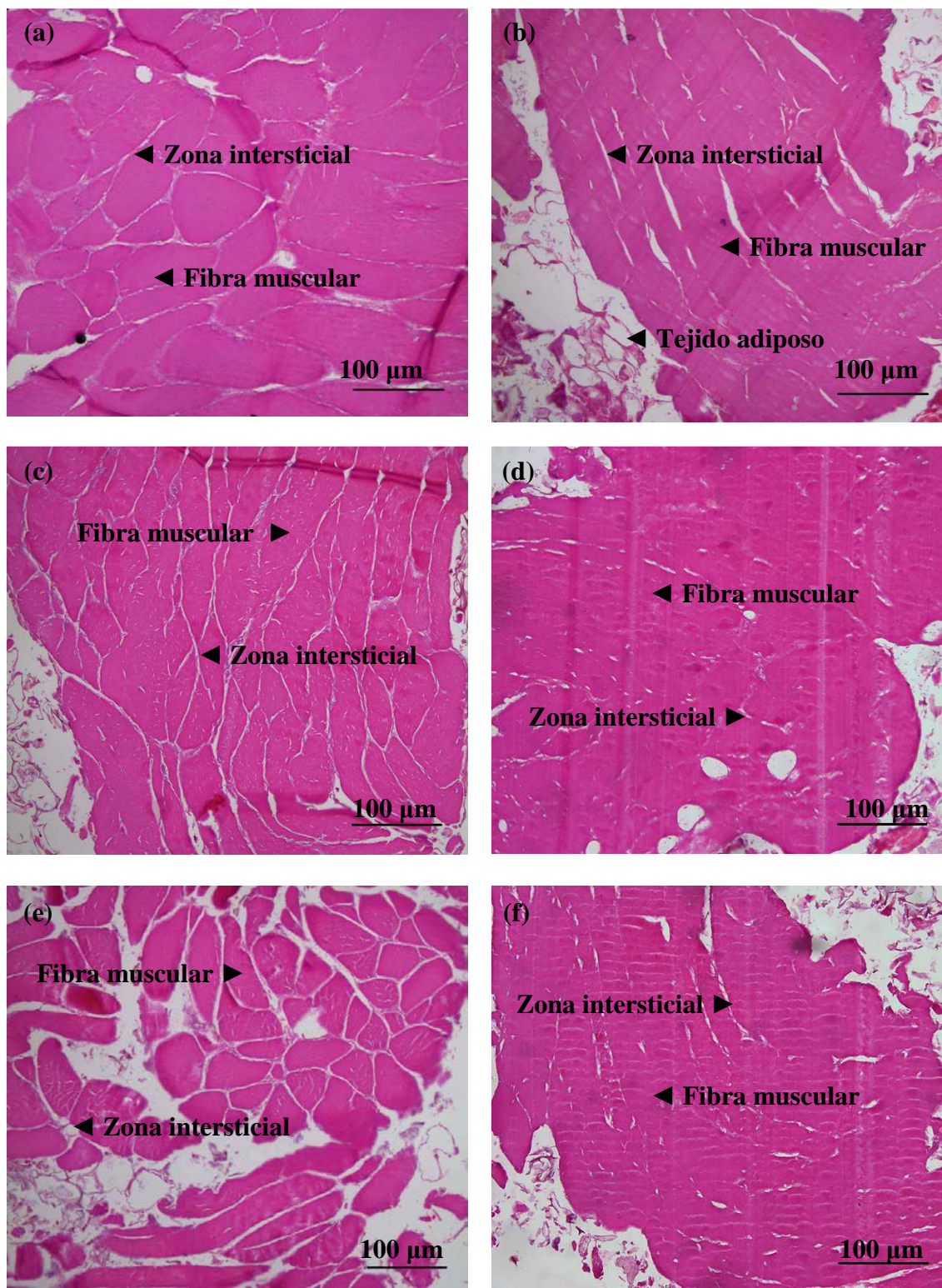


Figura 4.31. Microestructura de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ al inicio (t=0 días) y al final del proceso de secado-maduración (t=53 días) ($\times 200$): (a) S0 (0%) a los 0 días, (b) S0 (0%) a los 53 días, (c) S6 (6%) a los 0 días, (d) S6 (6%) a los 53 días, (e) S12 (12%) a los 0 días y (f) S12 (12%) a los 53 días.

Llull et al. (2002) estudiaron, mediante microscopía óptica, los cambios en el tejido muscular de muestras de sobrasada madurada durante 100 días; observando que las fibras musculares se conservaron durante aproximadamente los primeros 40 días de secado-maduración, pero a partir de los 60 días las células perdieron los núcleos y su geometría poligonal, siendo más acentuada esta degradación a los 100 días.

4.2.2.5. Textura

La información obtenida mediante la aplicación de un Análisis del Perfil de Textura (TPA) ha sido empleada por muchos autores para evaluar los cambios texturales que tienen lugar durante el secado-maduración de diferentes embutidos crudos curados (Muguerza et al., 2002; Houben y van't Hooft, 2005; Herrero et al., 2007).

Dureza (H)

En la figura 4.32 se presentan los valores de dureza obtenidos en muestras de sobrasada control y enriquecidas con distintos porcentajes de CFZ. En la misma figura se puede observar que al inicio del proceso la muestra control presentó valores de 10.7 ± 0.4 N incrementándose al final del secado-maduración hasta 35.6 ± 2.4 N. Esta misma tendencia, un claro incremento de la dureza con el tiempo de secado-maduración, se observó en todas las muestras de sobrasada enriquecidas. El análisis de varianza demostró la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$), a todos los tiempos estudiados, en los valores medios de dureza destacándose el elevado valor del estadístico F ($F=488$).

Al evaluar el efecto de la incorporación de CFZ sobre la dureza del embutido, se observó que el aumento en el contenido de CFZ causó un aumento significativo en la dureza ($p < 0.05$), determinándose valores al inicio del proceso de secado-maduración de 16.9 ± 0.2 (S3), 16.4 ± 1.0 (S6), 19.7 ± 1.3 (S9) y 27.5 ± 0.9 N (S12) y al final del proceso de 33.8 ± 0.4 (S3), 36.4 ± 2.1 (S6), 45.2 ± 4.7 (S9) y 52.8 ± 1.3 N (S12). No se observaron diferencias significativas entre las muestras enriquecidas con un 3% de CFZ (S3) y la muestra control (S0). Por el contrario,

se han podido observar diferencias significativas ($p < 0.05$) cuando se compararon las muestras S6, S9 y S12 con la muestra control (S0) ($F=227$).

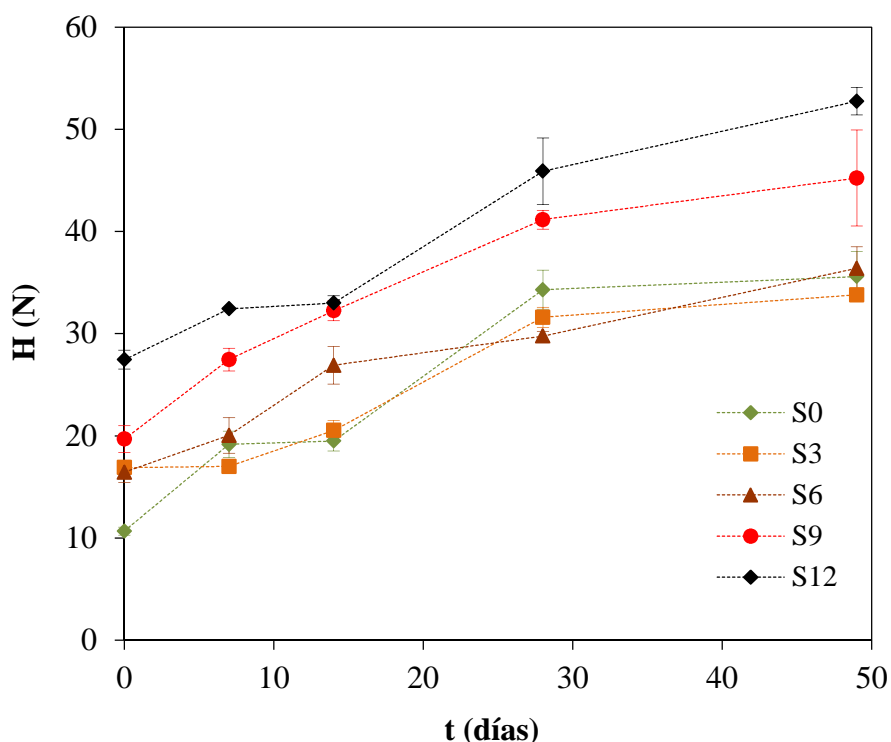


Figura 4.32. Evolución de la dureza durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).

Llull et al. (2002), publicaron valores de dureza obtenidos en muestras de sobrasada tradicional a punto de expedición para su comercialización similares a los presentados en este trabajo para muestras enriquecidas hasta un 6% de CFZ. García et al. (2002) realizaron un estudio sobre enriquecimiento de embutidos crudos curados. En él analizaron el efecto del tipo de fibra incorporada concluyendo que embutidos enriquecidos con fibra alimentaria de cereales (3%) presentaron una dureza mas elevada que el de la muestra control; mientras que la adición de fibra alimentaria de frutas (1.5% y 3%) en el mismo tipo de embutido, causó una disminución de la dureza.

Trabajo de compresión (CW)

En la figura 4.33 se presentan los valores obtenidos para el trabajo de compresión en las muestras de sobrasada control y en las enriquecidas con

distintos porcentajes de CFZ. En dicha figura se puede observar un incremento del CW con el tiempo de secado-maduración; la muestra control presentó valores de 70 ± 2 N mm y 213 ± 2 N mm al inicio y final del proceso de secado-maduración, respectivamente. El mismo comportamiento, un incremento del CW con el tiempo de secado-maduración, se observó para las diferentes muestras enriquecidas en CFZ. Los valores al inicio del proceso de secado-maduración fueron de 115 ± 1 (S3), 110 ± 8 (S6), 140 ± 5 (S9) y 197 ± 14 N mm (S12) y al final del proceso de 222 ± 4 (S3), 266 ± 4 (S6), 341 ± 37 (S9) y 401 ± 19 N mm (S12). La aplicación del análisis de la varianza indicó la existencia de diferencias significativas en todos los tiempos estudiados, destacándose el elevado valor del estadístico F ($F=421$).

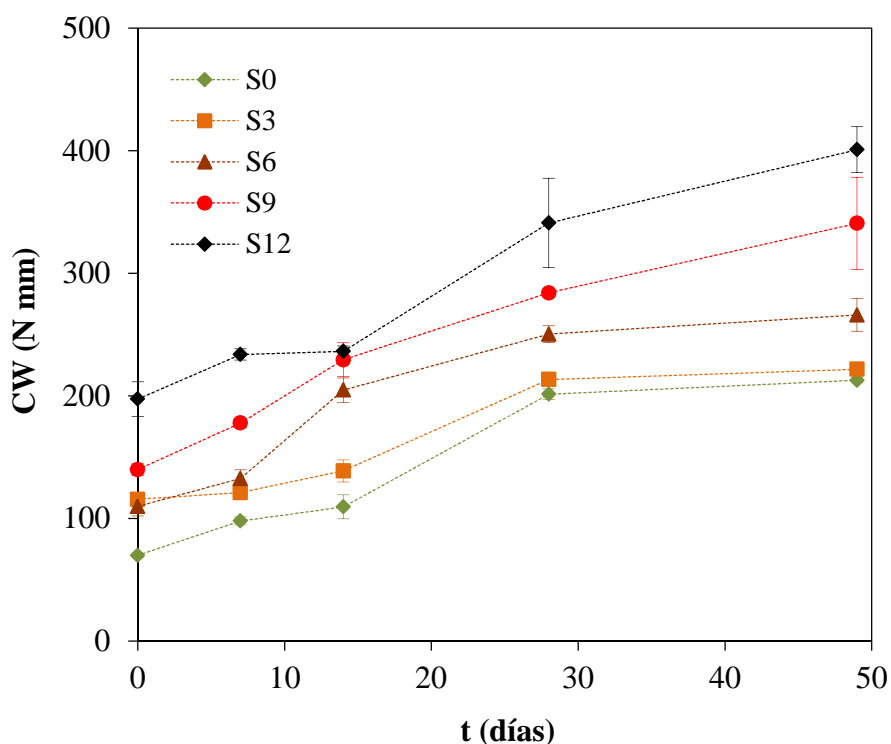


Figura 4.33. Evolución del trabajo de compresión durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%)

Al evaluar el efecto de la adición de fibra sobre el CW se observó concordancia con los resultados obtenidos de dureza; un incremento en el contenido de fibra alimentaria provocó un incremento significativo en el trabajo

de compresión ($p < 0.05$), observándose diferencias significativas entre todos los lotes de sobrasada ($F=291$). Tanto los valores finales de dureza, como de trabajo de compresión observados en la muestra control (S0) y en las enriquecidas con un 3% (S3) y un 6% (S6) estuvieron dentro del intervalo de valores publicados por Llull et al. (2002) para muestras de sobrasada maduras a 12 °C y 75% HR.

4.2.2.6. *Microorganismos lipolíticos*

La actividad lipolítica contribuye al aroma característico del embutido mediante la formación de sustancias volátiles deseables, o por el contrario, puede ser responsable en algunas circunstancias de la aparición de aromas indeseables (Zanardi et al., 2004).

En la tabla 4.9 se presentan los valores obtenidos al realizar el recuento de bacterias lipolíticas durante la etapa de secado-maduración, y el efecto que tiene el hecho de haber modificado la formulación de la sobrasada tradicional con diferentes porcentajes de CFZ.

Tabla 4.9. Evolución del recuento de los microorganismos lipolíticos (10^6 ufc/g sobrasada) durante el secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).

Días	S0	S3	S6	S9	S12
0	5.24 ± 0.92	4.35 ± 1.21	3.55 ± 0.83	3.75 ± 0.35	3.98 ± 1.13
7	1.99 ± 0.40	2.13 ± 0.23	3.41 ± 1.48	2.83 ± 1.05	3.28 ± 0.28
14	1.39 ± 0.14	1.81 ± 0.13	2.54 ± 0.63	2.98 ± 0.73	3.07 ± 0.50
21	1.62 ± 0.94	1.96 ± 0.75	2.25 ± 0.35	2.97 ± 0.49	2.69 ± 0.74
28	2.38 ± 0.56	2.19 ± 0.56	2.45 ± 1.03	2.68 ± 0.14	3.48 ± 0.42
49	1.98 ± 0.72	2.69 ± 0.61	3.14 ± 0.29	2.75 ± 0.68	2.88 ± 0.85

Al evaluar el efecto del tiempo de secado-maduración sobre la evolución de los microorganismos lipolíticos, se observaron diferencias significativas al inicio y al final del proceso ($F=17$) ($p<0.05$). La muestra control (S0) presentó al inicio del proceso de secado-maduración un recuento de microorganismos lipolíticos de 5.2×10^6 ufc/g sobrasada, observándose una ligera disminución hasta un valor de 2×10^6 ufc/g sobrasada al final del secado-maduración; estos resultados están de acuerdo con los publicados por Rosselló et al. (1995) para el proceso de secado-maduración de sobrasada. La muestra S3 presentó un comportamiento similar al de la muestra control, mientras que las muestras con mayor porcentaje de CFZ (S6, S9 y S12) no mostraron cambios significativos ($p<0.05$) en el recuento de microorganismos lipolíticos durante el proceso de secado-maduración, presentando valores comprendidos entre 3 y 4×10^6 ufc/g sobrasada.

Al evaluar el efecto del porcentaje en CFZ añadido sobre el crecimiento de los microorganismos lipolíticos, el análisis de la varianza indica que no hay diferencias significativas entre las muestras control y las enriquecidas hasta 9% en CFZ ($F=5$).

4.2.2.7. Ácidos grasos libres

En el presente estudio, el grado de lipólisis se cuantificó mediante la determinación de las concentraciones de los ácidos grasos libres presentes en las muestras.

En la tabla 4.10 se presenta la variación de las concentraciones de los ácidos grasos libres individuales: mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2, cis), linoeláidico (C18:2; trans) y linolénico (C18:3); los ácidos grasos libres saturados (AGS) (C14:0, C16:0, C18:0), insaturados (AGI) (C16:1, C18:1, C18:2 cis, C18:2 trans y C18:3) y los ácidos grasos libres totales (obtenido como la suma de todos los ácidos grasos libres) con respecto al tiempo de secado-maduración para las diferentes muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ.

Tabla 4.10. Evolución de la concentración de ácidos grasos libres (mg/g grasa) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%)

		0 días	7 días	14 días	21 días	28 días	49 días
S0	C14:0	0.13 ± 0.01	0.43 ± 0.30	0.27 ± 0.04	0.37 ± 0.16	0.69 ± 0.07	1.07 ± 0.03
	C16:0	0.91 ± 0.28	2.02 ± 0.69	3.18 ± 0.07	3.71 ± 0.22	4.33 ± 0.11	6.25 ± 0.52
	C16:1	0.15 ± 0.11	0.52 ± 0.05	0.47 ± 0.15	0.62 ± 0.27	1.17 ± 0.23	1.59 ± 0.18
	C18:0	0.39 ± 0.07	0.55 ± 0.03	1.54 ± 0.29	2.00 ± 0.19	3.16 ± 1.60	2.29 ± 0.57
	C18:1	1.70 ± 0.19	5.17 ± 0.21	7.84 ± 2.67	9.10 ± 3.59	8.86 ± 1.03	13.12 ± 1.72
	C18:2(cis)	1.18 ± 0.15	4.37 ± 1.84	3.90 ± 0.43	5.57 ± 0.09	6.54 ± 1.01	8.60 ± 1.54
	C18:2(trans)	0.20 ± 0.06	0.33 ± 0.05	0.92 ± 0.18	0.52 ± 0.13	0.61 ± 0.13	0.78 ± 0.19
	C18:3	0.12 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.42 ± 0.08	0.66 ± 0.14	0.20 ± 0.01	0.41 ± 0.03
	AGS	1.44 ± 0.08	2.99 ± 1.01	4.99 ± 0.40	6.08 ± 0.57	8.18 ± 1.78	9.61 ± 1.12
	AGI	3.35 ± 0.98	10.48 ± 2.16	13.55 ± 3.51	16.47 ± 4.22	17.38 ± 2.40	24.49 ± 3.66
AGT	4.79 ± 1.53	13.48 ± 3.18	18.54 ± 3.91	22.54 ± 4.79	25.56 ± 4.18	34.10 ± 4.79	
S3	C14:0	0.13 ± 0.01	0.29 ± 0.10	0.37 ± 0.01	0.97 ± 0.37	0.78 ± 0.02	0.81 ± 0.20
	C16:0	0.91 ± 0.05	2.23 ± 0.17	3.59 ± 0.09	4.50 ± 0.93	6.20 ± 0.18	5.37 ± 1.52
	C16:1	0.21 ± 0.11	0.52 ± 0.08	0.42 ± 0.11	0.98 ± 0.11	1.27 ± 0.01	1.52 ± 0.22
	C18:0	0.49 ± 0.07	1.16 ± 0.06	1.81 ± 0.39	2.40 ± 0.61	3.02 ± 0.12	5.51 ± 3.90
	C18:1	1.70 ± 0.19	5.76 ± 0.31	8.94 ± 2.26	8.13 ± 0.38	13.41 ± 0.03	12.41 ± 2.97
	C18:2(cis)	1.31 ± 0.21	2.37 ± 0.08	4.37 ± 0.85	6.99 ± 1.12	5.06 ± 0.40	9.23 ± 1.71
	C18:2(trans)	0.17 ± 0.05	0.27 ± 0.06	1.03 ± 0.45	0.76 ± 0.15	0.32 ± 0.07	0.98 ± 0.15
	C18:3	0.12 ± 0.03	0.11 ± 0.02	0.49 ± 0.21	0.64 ± 0.29	0.40 ± 0.00	0.29 ± 0.13
	AGS	1.54 ± 0.13	3.68 ± 0.33	5.77 ± 0.49	7.87 ± 1.91	9.99 ± 0.32	11.69 ± 5.63
	AGI	3.51 ± 0.59	9.03 ± 0.55	15.25 ± 3.88	17.50 ± 2.05	20.47 ± 0.51	24.42 ± 5.19
AGT	5.05 ± 0.71	12.70 ± 0.88	21.02 ± 4.37	25.37 ± 3.96	30.46 ± 0.83	36.12 ± 6.03	
S6	C14:0	0.10 ± 0.05	0.25 ± 0.09	0.74 ± 0.11	0.84 ± 0.17	0.79 ± 0.03	1.36 ± 0.32
	C16:0	0.98 ± 0.07	2.18 ± 0.37	3.29 ± 1.09	5.38 ± 1.38	7.04 ± 0.66	6.97 ± 1.20
	C16:1	0.19 ± 0.06	0.37 ± 0.21	0.70 ± 0.29	1.34 ± 0.38	1.45 ± 0.16	1.46 ± 0.17
	C18:0	0.89 ± 0.12	1.05 ± 1.13	1.48 ± 0.02	2.25 ± 0.18	2.57 ± 0.46	1.84 ± 0.10
	C18:1	1.92 ± 0.23	4.48 ± 2.92	8.21 ± 3.28	11.02 ± 2.27	14.12 ± 0.48	12.58 ± 1.64
	C18:2(cis)	0.93 ± 0.12	1.81 ± 0.60	4.37 ± 1.32	7.62 ± 1.03	5.47 ± 0.09	8.19 ± 1.21
	C18:2(trans)	0.08 ± 0.03	0.13 ± 0.31	0.36 ± 0.02	0.79 ± 0.04	0.40 ± 0.04	1.07 ± 0.20
	C18:3	0.03 ± 0.01	0.09 ± 0.05	0.23 ± 0.00	0.24 ± 0.14	0.57 ± 0.10	0.47 ± 0.24
	AGS	1.97 ± 0.24	3.48 ± 1.59	5.52 ± 1.21	8.47 ± 1.73	10.40 ± 1.14	10.16 ± 1.61
	AGI	3.14 ± 0.45	6.88 ± 4.08	13.88 ± 4.91	21.01 ± 3.85	22.01 ± 0.87	23.76 ± 3.47
AGT	5.11 ± 0.69	10.36 ± 5.67	19.40 ± 6.12	29.48 ± 5.58	32.41 ± 2.01	33.92 ± 5.08	
S9	C14:0	0.12 ± 0.13	0.36 ± 0.09	0.75 ± 0.09	0.89 ± 0.25	0.89 ± 0.03	0.82 ± 0.04
	C16:0	1.16 ± 0.69	2.33 ± 0.24	4.26 ± 0.05	6.52 ± 2.05	7.73 ± 0.28	5.55 ± 0.47
	C16:1	0.16 ± 0.05	0.45 ± 0.04	1.55 ± 0.11	1.43 ± 0.41	1.42 ± 0.01	2.02 ± 0.48
	C18:0	1.01 ± 0.26	1.78 ± 0.88	0.83 ± 0.10	1.95 ± 0.92	2.55 ± 0.05	4.33 ± 0.36
	C18:1	2.37 ± 0.06	5.20 ± 1.14	8.00 ± 4.35	12.30 ± 0.59	14.86 ± 0.69	12.09 ± 0.28
	C18:2(cis)	1.21 ± 2.15	2.90 ± 0.90	6.79 ± 0.12	7.41 ± 0.91	6.25 ± 0.87	9.13 ± 0.28
	C18:2(trans)	0.10 ± 0.23	0.23 ± 0.08	0.86 ± 0.21	0.76 ± 0.03	0.45 ± 0.10	1.34 ± 0.16
	C18:3	0.04 ± 0.06	0.10 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.22 ± 0.10	0.50 ± 0.17	0.72 ± 0.09
	AGS	2.29 ± 1.08	4.47 ± 1.22	5.85 ± 0.24	9.37 ± 3.22	11.17 ± 0.36	10.70 ± 0.88
	AGI	3.88 ± 2.55	8.88 ± 2.18	17.40 ± 4.80	22.12 ± 2.04	23.47 ± 1.85	25.29 ± 1.29
AGT	6.17 ± 3.63	13.35 ± 3.40	23.25 ± 5.05	31.49 ± 5.26	34.64 ± 2.21	35.99 ± 2.17	
S12	C14:0	0.13 ± 0.12	0.39 ± 0.04	0.85 ± 0.43	1.17 ± 0.19	1.21 ± 0.31	1.27 ± 0.25
	C16:0	1.09 ± 0.76	2.36 ± 0.33	4.75 ± 1.26	6.21 ± 0.54	7.51 ± 1.86	7.79 ± 1.60
	C16:1	0.17 ± 0.13	0.49 ± 0.05	1.94 ± 0.19	1.81 ± 0.27	1.83 ± 0.43	2.20 ± 0.58
	C18:0	1.22 ± 0.28	1.53 ± 0.59	3.10 ± 0.31	3.08 ± 0.94	2.87 ± 0.12	3.04 ± 1.71
	C18:1	1.81 ± 1.99	5.46 ± 1.08	9.30 ± 0.28	12.82 ± 1.04	13.70 ± 2.78	14.16 ± 1.45
	C18:2(cis)	0.86 ± 1.22	3.83 ± 1.35	7.48 ± 0.83	9.82 ± 0.89	10.09 ± 1.46	10.96 ± 1.65
	C18:2(trans)	0.09 ± 0.08	0.39 ± 0.20	1.17 ± 0.10	1.05 ± 0.07	1.03 ± 0.12	1.27 ± 0.29
	C18:3	0.04 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.27 ± 0.03	0.32 ± 0.07	0.30 ± 0.08
	AGS	2.45 ± 1.16	4.29 ± 0.95	8.70 ± 1.99	10.46 ± 1.68	11.59 ± 2.30	12.11 ± 3.56
	AGI	2.98 ± 3.44	10.32 ± 2.70	20.24 ± 1.43	25.77 ± 2.30	26.97 ± 4.86	28.88 ± 4.06
AGT	5.43 ± 4.60	14.60 ± 3.65	28.94 ± 3.42	36.22 ± 3.98	38.56 ± 7.15	40.99 ± 7.62	

En la tabla 4.11 se presentan los resultados del análisis de la varianza realizados. Se estudió el efecto del tiempo de secado-maduración y del porcentaje de CFZ añadido, sobre la concentración de ácidos grasos libres de las distintas muestras.

Tabla 4.11. Evolución de la concentración de los ácidos grasos libres durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ. Resultados del test de ANOVA de dos vías considerando el tiempo de maduración y el porcentaje de fibra adicionada como variables independientes.

Variables	Tiempo de maduración (días)							Muestras					
	0	7	14	21	28	49	F	S0	S3	S6	S9	S12	F
AGS (mg/g grasa)	a	b	c	d	e	e	91	a	ab	ab	bc	c	10
AGI (mg/g grasa)	a	b	c	d	de	e	130	a	a	a	ab	b	9
AGT (mg/g grasa)	a	b	c	d	de	e	154	a	ab	ab	bc	c	12

a-e: Diferentes letras en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0.05$).

Se observó que todos los ácidos grasos libres individuales incrementaron su concentración significativamente con el tiempo de secado-maduración ($p < 0.05$), tendencia característica de los embutidos crudos curados. Los resultados del análisis de la varianza efectuado mostró la existencia de diferencias significativas con el tiempo, tanto para los ácidos grasos libres saturados e insaturados, como para los ácidos grasos libres totales ($p < 0.05$), destacándose los elevados valores del estadístico F (tabla 4.11).

Se puede observar un incremento de los AGT en todas las muestras a lo largo del proceso de secado-maduración. Sin embargo, se observan dos tendencias diferentes según el contenido en fibra; por un lado, las muestras control y S3 mostraron un progresivo incremento de los ácidos grasos libres; por el otro, las muestras enriquecidas con mayor contenido en fibra alimentaria (6, 9 y 12%) alcanzaron valores máximos en torno a los 28 días, después del cual, el contenido en ácidos grasos libres comenzó a estabilizarse. Al comienzo del secado-maduración, los valores de ácidos grasos libres totales estuvieron

comprendidos entre 4.8 mg/g grasa (S0) y 6.2 mg/g grasa (S12), alcanzando valores finales entre 34.1 mg/g grasa (S0) y 41.0 mg/g grasa (S12). Estos valores están en concordancia con los publicados por Zanardi et al. (2004) y Marco et al. (2006) para embutidos crudos curados de similares características.

Al final del secado-maduración, la muestra control y todas las muestras de sobrasada enriquecida en CFZ presentaron, entre un 28 y 32% de ácidos grasos libres saturados, entre 39 y 43% de ácidos grasos libres monoinsaturados y entre 29 y 31% de ácidos grasos libres poliinsaturados. A lo largo del proceso de secado-maduración en todas las muestras los ácidos grasos libres predominantes fueron el ácido oleico (34-38%) y el ácido linoleico (24-27%), observándose la liberación preferencial de ácidos grasos libres monoinsaturados. El contenido en ácido palmítico varió entre 15-20%, en ácido esteárico entre 5-15%, en ácido palmitoleico entre 4-6%, mientras que el ácido mirístico y linoelaidico representaron únicamente el 2-4% de los ácidos grasos libres. El ácido linolénico representó menos del 2% en todas las muestras. Esta distribución porcentual de ácidos grasos libres es similar a la publicada por Selgas et al. (1999) y Zanardi et al. (2004) para diferentes tipos de embutidos crudos curados.

El análisis de la varianza realizado con el objeto de evaluar el efecto de la incorporación de CFZ en sobrasada sobre el contenido en AGL, indicó que no hubo diferencias significativas entre la muestra control y las enriquecidas hasta un 9% en CFZ en los ácidos grasos libres insaturados, y hasta un 6% los saturados y totales (AGS y AGT). Los valores bajos del estadístico F (tabla 4.11) indicaron un menor efecto de la adición de CFZ que del tiempo de secado-maduración sobre la concentración de los ácidos grasos libres.

4.2.2.8. Color

En la figura 4.34 se presentan los valores de las coordenadas L*, a* y b* para las muestras de sobrasada control y las enriquecidas con distintos porcentajes de CFZ. Los resultados obtenidos por la aplicación del análisis de varianza se presentan en la tabla 4.12.

Al evaluar el efecto del tiempo de secado-maduración sobre el color de las muestras de sobrasada, el análisis de la varianza realizado indicó una disminución progresiva de L^* con el tiempo ($p < 0.05$). El parámetro a^* varió poco durante el secado-maduración (bajo valor del estadístico F), encontrándose únicamente diferencias significativas entre las muestras a tiempo inicial y a partir de los 28 días de secado-maduración ($p < 0.05$). Por su parte el parámetro b^* mantuvo un valor prácticamente constante hasta el día 14 (valor medio = 41.4 ± 0.4), a partir del cual disminuyó hasta el final del secado-maduración. Este comportamiento puede atribuirse a las modificaciones que tienen lugar debido al secado-maduración en la mioglobina (Pérez-Alvarez et al., 1999). Los valores del estadístico F más elevados se obtuvieron al evaluar el efecto del tiempo sobre los parámetros L^* y b^* (tabla 4.12).

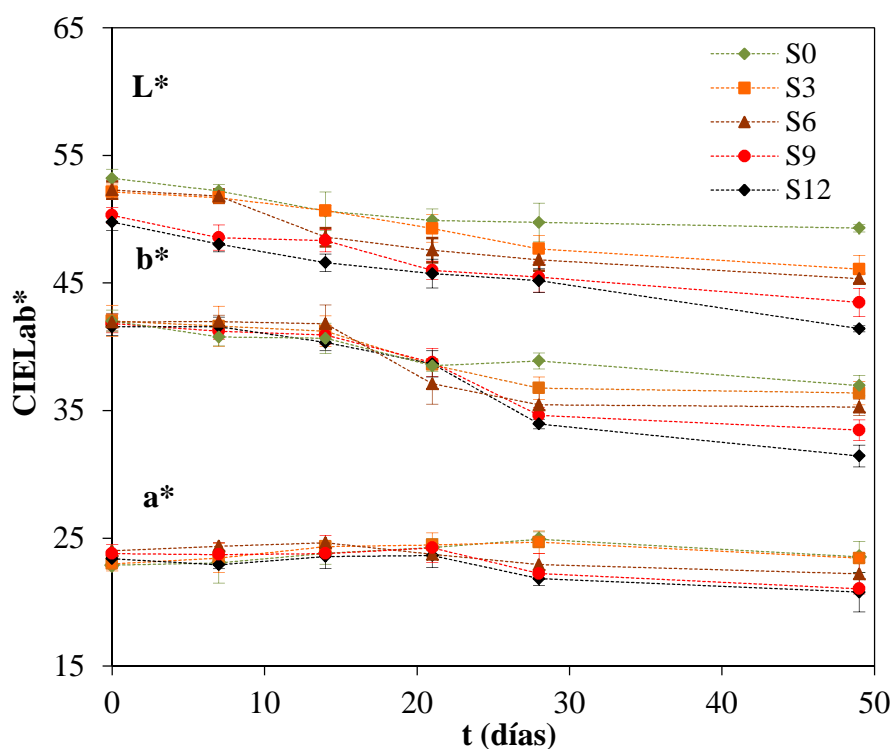


Figura 4.34. Evolución de las coordenadas de color (CIELab*) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).

Al analizar el efecto de la adición de CFZ sobre el color de las muestras de sobrasada, el análisis de la varianza indicó una disminución progresiva de L^* con

el incremento del contenido en CFZ ($p < 0.05$), no detectándose diferencias significativas entre las muestras S3 y S6. El parámetro a^* presentó menores cambios, no hallándose diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las muestras control, S3 y S6. El parámetro b^* fue el menos afectado por la adición de CFZ, siendo únicamente diferente ($p < 0.05$) la muestra S12 del resto de muestras (S0, S3, S6 y S9).

Tabla 4.12. Evolución de las coordenadas de color (CIELab*) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas en CFZ. Resultados del test de ANOVA de dos vías considerando el tiempo de secado-maduración y el porcentaje de fibra adicionada como variables independientes.

Variables	Tiempo de maduración (días)						F	Muestras					F
	0	7	14	21	28	49		S0	S3	S6	S9	S12	
L*	a	b	c	d	e	f	150	a	b	b	c	d	89
a^*	a	ab	ab	ab	bc	c	7	a	a	ab	bc	c	6
b^*	a	ab	b	c	d	d	175	a	a	a	a	b	11
ΔE	a	ab	ab	b	c	d	159		a	b	c	d	239

a-f: Diferentes letras en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0.05$).

Diferentes autores recomiendan el uso del parámetro ΔE para evaluar los cambios de color respecto a una muestra control (Mor-Mur & Yuste, 2003). A partir de los resultados experimentales de las coordenadas de color (figura 4.34) se calcularon los valores de ΔE siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.2.2.3. Los valores de ΔE obtenidos para las muestras de sobrasada se muestran en la figura 4.35.

Se puede observar que el tiempo de secado-maduración afectó significativamente al valor del parámetro ΔE ($p < 0.05$), presentándose diferencias entre muestras al inicio y a partir de los 21 días de secado-maduración. Todas las muestras exhibieron un comportamiento similar respecto a los cambios de color durante el secado-maduración. Sin embargo, las muestras con un contenido en

CFZ superior presentaron valores más elevados de ΔE al final del proceso. La aplicación del análisis de la varianza indicó la presencia de diferencias significativas entre las muestras con diferente contenido en CFZ ($p < 0.05$), destacando el elevado valor del estadístico F para este parámetro ($F=239$).

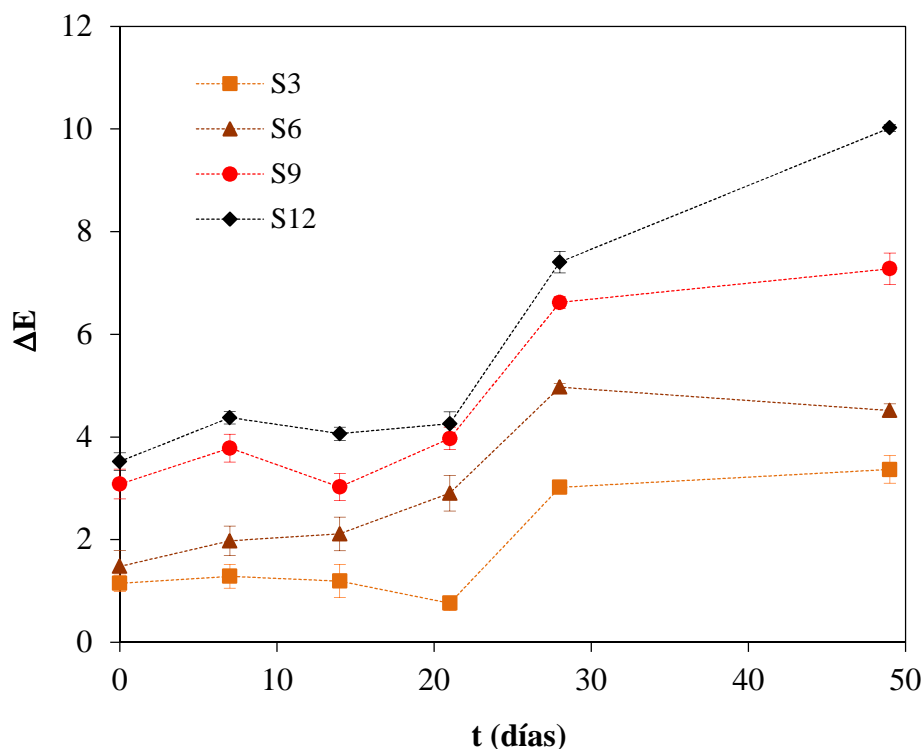


Figura 4.35. Evolución del parámetro de color (ΔE) durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%).

4.2.3. Evaluación sensorial hedónica del producto final

Con el objeto de evaluar si la incorporación de concentrado de fibra alimentaria de zanahoria modifica sustancialmente las características sensoriales de la sobrasada tradicional, se procedió a realizar una evaluación hedónica de las muestras. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.13. Un valor del 100% indica que la muestra tuvo una aceptación similar al control; considerándose un resultado sensorial inaceptable cuando las puntuaciones obtenidas fueron un 75% inferior al valor presentado por la muestra control, para cualquiera de los parámetros sensoriales evaluados.

La muestra de sobrasada S3 presentó los mejores índices para todos los atributos analizados. No se detectaron cambios sensoriales en la valoración de atributos tales como la acidez o la textura cuando se incorporó un 3% de CFZ e incluso, el jurado de cata consideró una mejora del aspecto visual de esta muestra respecto la muestra control.

Tabla 4.13. Análisis sensorial de las muestras de sobrasada enriquecida con distintos porcentajes de CFZ (S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%) comparados con la muestra control (S0: 0%). Puntuación expresada como porcentaje respecto al control.

Características	Muestras			
	S3	S6	S9	S12
Olor	85	77	54	12
Acidez (sabor)	100	72	17	11
Aroma	90	55	45	5
Aspecto visual	108	96	29	8
Textura	100	95	42	11
Valoración global	96	79	38	9

Las sobrasadas S6 mostraron una aceptación general de más del 75% en todos los atributos excepto en la acidez y aroma.

Finalmente, las muestras con contenido en fibra del 9 y 12% fueron rechazadas por el jurado de cata ya que para todos los atributos evaluados han sido calificados con valores inferiores al 75% respecto a la muestra control.

4.2.4. Modelización de las curvas de secado

Con el objetivo de evaluar el efecto de la adición de concentrado en fibra alimentaria sobre la transferencia de agua durante el proceso de secado-maduración de la sobrasada se realizó el seguimiento de la pérdida de peso durante el secado-maduración de muestras de sobrasada con diferente contenido

en CFZ (S0, S3, S6, S9 y S12). Las piezas de sobrasada se maduraron en cámaras a escala piloto (aparado 3.1.3.3) durante 53 días a 12 ± 2 °C y $75\pm 5\%$ HR.

En la figura 4.36 se ha representado la variación del contenido de humedad con el tiempo de secado-maduración para las muestras de sobrasada enriquecidas en fibra y la sobrasada control. Como era de esperar, el contenido de humedad disminuye progresivamente a lo largo de todo el tiempo de secado-maduración, en todas las muestras, siendo esta disminución más notable durante los primeros días de secado. Estos resultados concuerdan con los publicados por otros autores para sobrasada (Llull et al., 2002; Simal et al., 2003). Además, un incremento en el porcentaje de concentrado de fibra alimentaria añadido supuso una disminución en el contenido de humedad a un tiempo de secado-maduración determinado.

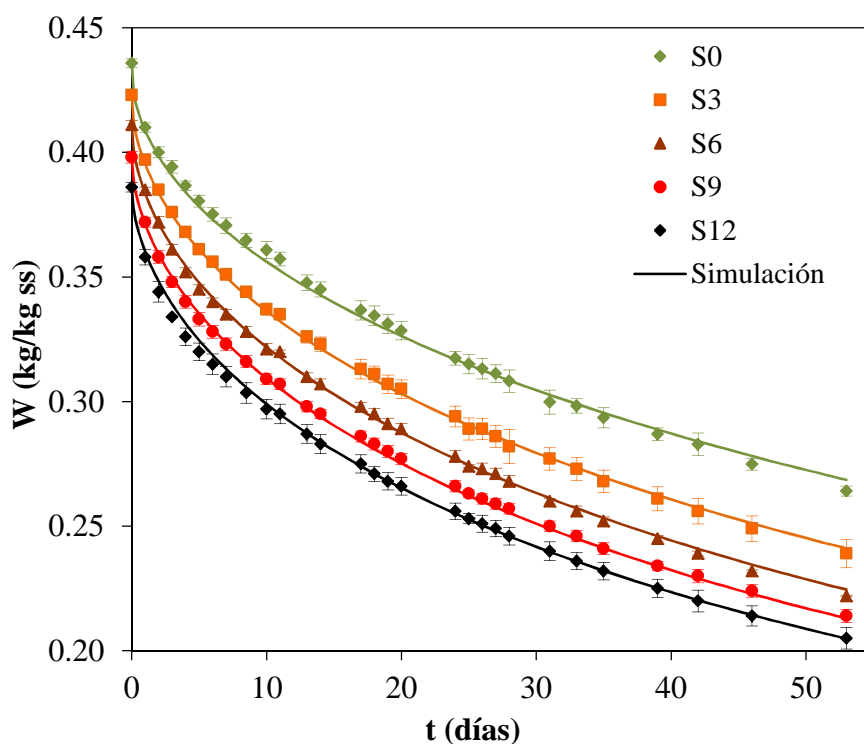


Figura 4.36. Curvas de secado de sobrasada enriquecidas con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%). Resultados experimentales y simulados mediante el modelo propuesto.

En la figura 4.37 se ha representado la variación de la velocidad de secado frente al contenido de humedad. Se puede observar que el proceso transcurrió

principalmente durante el período de velocidad de secado decreciente en todas las muestras de sobrasada. La velocidad de secado mostró un importante descenso durante los primeros días del proceso, hasta alcanzar el producto una humedad de aproximadamente 0.30 kg/kg ss; a partir de ese momento la disminución fue menos pronunciada. Por otro lado, se observaron ligeras diferencias en la velocidad de secado entre las muestras de sobrasada con distinto contenido en CFZ.

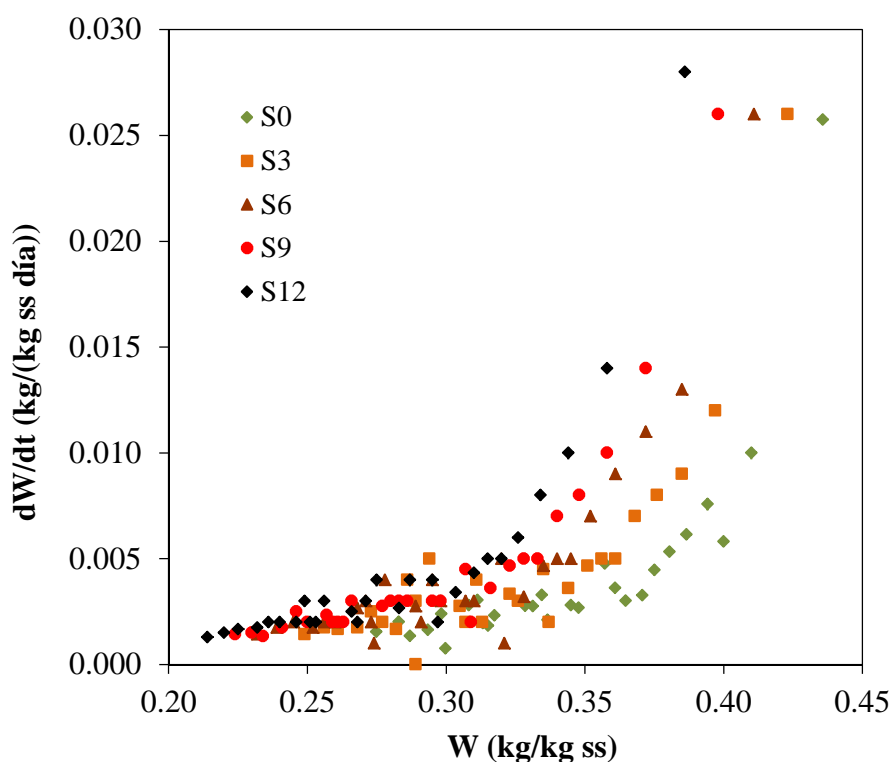


Figura 4.37. Evolución de la velocidad de secado en función del contenido de humedad de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%)

Se llevó a cabo la modelización de la transferencia de agua que se produce durante el proceso de secado-maduración de la sobrasada con diferentes contenidos en concentrado de fibra alimentaria mediante el modelo difusivo descrito en el apartado 3.4.4. Se admitió como hipótesis que la resistencia de la fibra de colágeno a la transferencia de agua puede considerarse despreciable, ya que se trata de un material muy permeable en comparación a la resistencia ofrecida por el embutido.

Para utilizar el modelo propuesto, fue necesario conocer el valor de la humedad de equilibrio (W_e). En el presente trabajo se determinó la humedad de equilibrio teniendo en cuenta las condiciones del aire de secado y utilizando la isoterma de GAB propuesta por Simal et al. (2003), cuyos valores de las constantes se presentan en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Isotherma de sorción de sobrasada a 14 °C (Simal et al., 2003). Valores para las constantes del modelo de GAB.

Modelo	Parámetros Identificados	Valor
	W_m (% ss)	2.1551
GAB	C_g	0.0113
	K_g	0.8211

Los coeficientes de difusión efectiva (D_{ef}) y de transferencia de materia (k_c) se identificaron a partir de los datos experimentales, minimizando las diferencias entre los valores medios de humedad experimentales y calculados a partir del modelo difusivo (ecuaciones 3.6, 3.8, 3.11, y 3.14-3.18).

El resultado de la identificación de los parámetros del modelo mostró que el coeficiente de transferencia de masa (k_c) fue constante para todos los experimentos realizados independientemente del porcentaje de CFZ, presentando un valor de 2.53×10^{-8} m/s, con un intervalo de confianza comprendido entre 2.32×10^{-8} y 2.75×10^{-8} . La bibliografía disponible sobre valores del coeficiente de transferencia de materia en el proceso de secado-maduración de embutidos crudos curados es escasa. El valor identificado para k_c es similar al propuesto por Eren et al. (2008) para un embutido crudo curado de geometría cilíndrica (1.44×10^{-8} y 1.93×10^{-8} m/s), madurado a diferentes temperaturas (entre 15 y 30 °C), con velocidad de aire constante (0.5 m/s) y humedad relativa entre 65 y 85%.

Al evaluar el efecto de la incorporación de CFZ en sobrasada sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) se observó un aumento del valor de este parámetro con el contenido de fibra, de acuerdo con la siguiente ecuación (ec. 4.10), donde S es el porcentaje de concentrado de fibra alimentaria:

$$D_{ef} = [a_s \exp(b_s S) + c_s] \times 10^{-11} \quad [4.10]$$

En la tabla 4.15 se muestran los valores identificados para cada parámetro de la ecuación 4.10, junto con los intervalos de confianza.

Tabla 4.15. Curvas de secado-maduración de sobrasada. Efecto de la adición de CFZ sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Valores identificados e intervalos de confianza (IC) para los parámetros de la ecuación 4.10.

Parámetro	Valor	IC
a (m^2/s)	-1.495	[-1.650, -1.340]
b ($1/(\% bh)$)	-0.109	[-0.127, -0.091]
c (m^2/s)	2.484	[2.322, 2.647]

El error cuadrático medio de la varianza del término de error fue de 3.36×10^{-6} con un intervalo de confianza para predecir las respuestas de 0.42×10^{-3} a 1.08×10^{-3} (kg/kg ss).

En la figura 4.38 se ha representado la ecuación 4.10 utilizando los valores de los parámetros de la tabla 4.15. Como se puede observar, el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) aumentó de 0.99×10^{-11} a $2.08 \times 10^{-11} m^2/s$ a medida que el contenido de concentrado de fibra alimentaria de zanahoria aumentó de 0 a 12%, y por lo tanto disminuyó el porcentaje de grasa desde 75.1 a 64.9% ss. Estos valores obtenidos para el coeficiente de difusión efectivo son similares a los propuestos por Simal et al. (2003) para muestras de sobrasada maduras a 14 °C con una humedad relativa del aire de 70 a 85% ($2.86 \times 10^{-11} m^2/s$) y Gou et al. (2002) para jamón madurado a 5 °C y 80% de humedad relativa (de 2.03×10^{-11} a $2.55 \times 10^{-11} m^2/s$, dependiendo del pH y de la dirección de la fibra muscular). Por otra parte, Mulet et al. (1992) observaron que el coeficiente de difusión (D_{ef})

aumenta de $2.86 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ hasta $5.19 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, cuando el contenido de grasa de sobrasada disminuye de 79.0 hasta 49.4% ss.

Utilizando los valores de los parámetros de la tabla 4.15 y del coeficiente de transferencia de materia identificado se simularon las curvas de secado de sobrasada enriquecida en CFZ. En la figura 4.36 se muestran las curvas de secado simuladas, mediante líneas continuas, junto con los datos experimentales (puntos). Se puede observar una buena concordancia entre los resultados experimentales y los estimados, siendo el valor medio del error relativo medio de $0.5 \pm 0.1\%$, obtenido mediante comparación entre el contenido medio de humedad experimental y el simulado mediante el modelo propuesto.

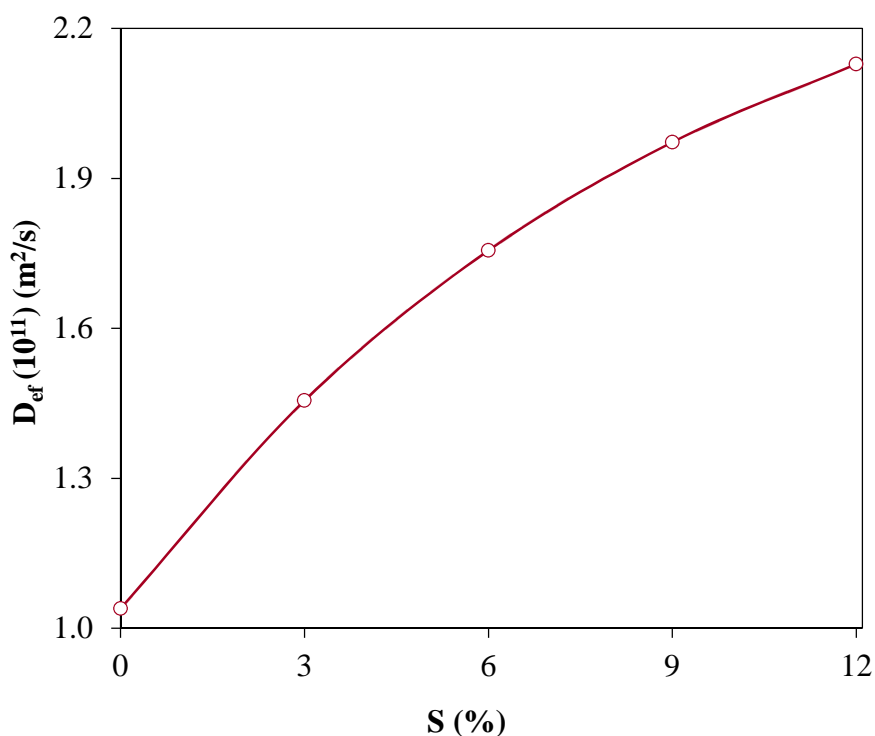


Figura 4.38. Efecto de la adición de CFZ en sobrasada sobre el coeficiente de difusión efectivo. Valores identificados y calculados mediante la ecuación propuesta (ec. 4.10).

Los resultados obtenidos mediante el modelo propuesto para simular las curvas de secado de sobrasada con diferentes contenidos en concentrado de fibra alimentaria de zanahoria pueden ser considerados altamente satisfactorios. Cabe destacar que la dependencia del coeficiente de difusión efectivo con el contenido de humedad fue considerada despreciable al desarrollar el modelo, y por tanto,

D_{ef} constante para todo el proceso de secado-maduración y sólo dependiente de la composición de la sobrasada.

Adicionalmente, la validez del modelo propuesto para simular las curvas de secado de sobrasada se llevó a cabo mediante el análisis de los residuos, determinando si los mismo presentan o no, una distribución aleatoria y normal. En la figura 4.39 se muestra la representación de los residuos frente al contenido de humedad simulado, observándose una distribución aleatoria próxima a cero (dentro del intervalo comprendido entre -0.005 y 0.005). Así mismo, el test de Lilliefors confirmó que la distribución de los residuos puede considerarse normal ($p < 0.05$) para la simulación de las curvas de secado de las diferentes muestras de sobrasada enriquecida en CFZ (S0, S3, S6, S9 y S12).

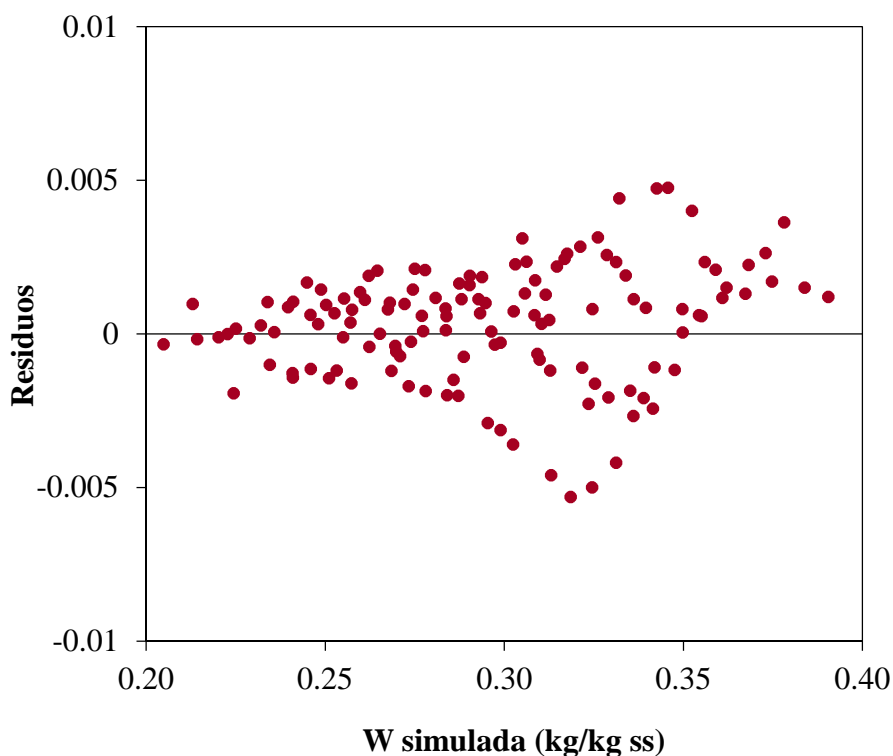


Figura 4.39. Simulación mediante el modelo difusivo de las curvas de secado de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de CFZ (S0: 0%, S3: 3%, S6: 6%, S9: 9% y S12: 12%). Representación de los residuos frente al contenido de humedad media simulada.

A partir de estos resultados se puede concluir que el modelo propuesto representa satisfactoriamente las pérdidas de agua durante el proceso de secado-

maduración de sobrasada enriquecida con diferentes porcentajes de fibra alimentaria de zanahoria.

4.2.5. Diseño de la Red Neuronal Artificial

Con el objetivo de disponer de una metodología que permita predecir la evolución de los parámetros físico-químicos durante el proceso de secado-maduración de la sobrasada se desarrolló una red neuronal artificial (RNA).

En el presente estudio se evaluó el efecto de la adición de concentrado de fibra de zanahoria en el proceso de secado-maduración de sobrasada (apartado 4.2.2). De todos los parámetros físico-químicos que se analizaron se seleccionaron para el diseño de la red neuronal aquellos que presentaron mayor variación con la adición de CFZ y a la vez los considerados representativos del proceso de secado-maduración: el contenido de humedad (W), el pH, el contenido de nitrógeno no proteico (NNP), el contenido de ácidos grasos libres totales (AGL), la actividad de agua (a_w), el cambio de color evaluado mediante el parámetro ΔE , la dureza (H) y el trabajo de compresión (CW).

Con el objetivo de disponer de una base de datos adecuada, que incluyera todos los parámetros físico-químicos utilizados en el diseño de la RNA, se procedió a la normalización de los resultados experimentales correspondientes a dichos parámetros.

En las tablas 4.16 y 4.17 se presenta la matriz de datos constituida por los resultados experimentales de los ocho parámetros seleccionados y normalizados (se dividió cada uno de ellos por su valor inicial, es decir, a los 0 días de secado-maduración).

Tabla 4.16. Base de datos normalizada constituidas por los parámetros químicos (W, pH, NNP, AGL) seleccionados para el diseño de la RNA.

Muestra	t (días)	W/W ₀	pH/pH ₀	NNP/NNP ₀	AGL/AGL ₀
S0	0	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.04	1.00 ± 0.20
	7	0.89 ± 0.00	0.99 ± 0.00	0.98 ± 0.01	2.95 ± 0.58
	14	0.85 ± 0.01	0.95 ± 0.00	0.97 ± 0.03	4.02 ± 0.79
	21	0.81 ± 0.01	0.94 ± 0.00	1.22 ± 0.06	4.89 ± 0.96
	28	0.78 ± 0.01	0.89 ± 0.00	1.18 ± 0.03	5.42 ± 1.06
	49	0.69 ± 0.00	0.84 ± 0.00	1.35 ± 0.14	6.22 ± 1.22
S3	0	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.03	1.00 ± 0.08
	7	0.87 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.27 ± 0.02	2.43 ± 0.19
	14	0.82 ± 0.01	0.99 ± 0.00	1.30 ± 0.03	4.30 ± 0.33
	21	0.79 ± 0.01	0.98 ± 0.00	1.35 ± 0.00	5.06 ± 0.39
	28	0.74 ± 0.01	0.97 ± 0.00	1.45 ± 0.08	5.72 ± 0.43
	49	0.65 ± 0.01	0.89 ± 0.00	1.51 ± 0.02	5.68 ± 0.43
S6	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.05	1.00 ± 0.18
	7	0.86 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.34 ± 0.09	2.42 ± 0.44
	14	0.81 ± 0.00	0.99 ± 0.00	1.48 ± 0.00	4.12 ± 0.75
	21	0.77 ± 0.00	0.99 ± 0.00	1.59 ± 0.01	5.91 ± 1.08
	28	0.73 ± 0.00	0.97 ± 0.00	1.42 ± 0.00	6.12 ± 1.12
	49	0.62 ± 0.00	0.98 ± 0.00	1.35 ± 0.10	5.75 ± 1.05
S9	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.13
	7	0.86 ± 0.00	0.99 ± 0.00	1.19 ± 0.03	1.88 ± 0.24
	14	0.80 ± 0.00	0.99 ± 0.00	1.40 ± 0.00	3.23 ± 0.40
	21	0.76 ± 0.00	0.98 ± 0.00	1.19 ± 0.03	4.27 ± 0.54
	28	0.72 ± 0.00	0.98 ± 0.00	1.36 ± 0.06	4.48 ± 0.56
	49	0.62 ± 0.01	0.98 ± 0.00	1.24 ± 0.01	4.37 ± 0.55
S12	0	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.13
	7	0.85 ± 0.01	0.99 ± 0.00	1.40 ± 0.08	2.13 ± 0.28
	14	0.79 ± 0.01	0.98 ± 0.00	1.38 ± 0.03	3.97 ± 0.51
	21	0.75 ± 0.01	0.98 ± 0.00	1.26 ± 0.01	4.94 ± 0.64
	28	0.71 ± 0.01	0.97 ± 0.00	1.41 ± 0.14	5.45 ± 0.71
	49	0.61 ± 0.01	0.98 ± 0.00	1.33 ± 0.16	4.81 ± 0.62

Tabla 4.17. Base de datos normalizada constituidas por los parámetros físicos (a_w , ΔE , H y CW) seleccionados para el diseño de la RNA.

Muestra	t (días)	a_w/a_{w0}	$\Delta E/\Delta E_0$	H/H ₀	CW/CW ₀
S0	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.19
	7	0.99 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.40 ± 0.02	1.80 ± 0.32
	14	0.98 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.57 ± 0.01	1.83 ± 0.92
	21	0.97 ± 0.00	1.00 ± 0.00	- -	- -
	28	0.96 ± 0.00	1.00 ± 0.00	2.88 ± 0.02	3.22 ± 0.41
	49	0.95 ± 0.00	1.00 ± 0.00	3.05 ± 0.02	3.34 ± 0.20
S3	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.27	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.05
	7	0.98 ± 0.00	1.00 ± 0.95	1.05 ± 0.00	1.01 ± 0.12
	14	0.98 ± 0.00	0.73 ± 0.25	1.20 ± 0.01	1.21 ± 0.54
	21	0.97 ± 0.00	0.64 ± 0.39	- -	- -
	28	0.95 ± 0.00	2.80 ± 0.22	1.85 ± 0.01	1.87 ± 0.25
	49	0.94 ± 0.00	3.08 ± 0.22	1.92 ± 0.00	2.00 ± 0.22
S6	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.15	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.25
	7	0.99 ± 0.00	1.24 ± 0.46	1.21 ± 0.01	1.22 ± 0.76
	14	0.97 ± 0.00	1.69 ± 0.33	1.86 ± 0.00	1.78 ± 1.54
	21	0.96 ± 0.00	1.90 ± 0.09	- -	- -
	28	0.95 ± 0.00	3.36 ± 0.21	2.28 ± 0.05	1.81 ± 0.52
	49	0.92 ± 0.00	3.07 ± 0.02	2.42 ± 0.00	2.22 ± 0.81
S9	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.05	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.25
	7	0.98 ± 0.00	1.23 ± 0.14	1.27 ± 0.01	1.40 ± 0.19
	14	0.97 ± 0.00	0.76 ± 0.38	1.64 ± 0.00	1.64 ± 0.70
	21	0.95 ± 0.00	1.29 ± 0.17	- -	- -
	28	0.94 ± 0.00	2.17 ± 0.04	2.03 ± 0.01	2.09 ± 0.02
	49	0.91 ± 0.00	2.38 ± 0.1	2.44 ± 0.00	2.30 ± 1.91
S12	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.07	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.53
	7	0.97 ± 0.00	1.21 ± 0.02	1.18 ± 0.00	1.18 ± 0.17
	14	0.97 ± 0.00	1.16 ± 0.31	1.20 ± 0.00	1.20 ± 0.16
	21	0.96 ± 0.00	1.21 ± 0.03	- -	- -
	28	0.94 ± 0.00	2.12 ± 0.01	1.73 ± 0.01	1.67 ± 1.32
	49	0.91 ± 0.00	2.86 ± 0.06	2.03 ± 0.01	1.92 ± 0.82

4.2.5.1. Modelización y simulación

Utilizando la base de datos normalizada (tabla 4.16 y tabla 4.17), y un algoritmo de retropropagación se procedió a optimizar el diseño de la RNA. Se seleccionó una estructura de red multicapas de propagación hacia adelante.

La red neuronal artificial optimizada presentó (figura 4.40):

- Un vector de entrada con dos componentes, el tiempo de secado-maduración (t) y el porcentaje de concentrado de fibra de zanahoria (%CFZ).
- Una capa oculta con un número de neuronas óptimo para cada parámetro físico-químico y que se presenta en la tabla 4.18. Para optimizarla se realizó un proceso iterativo, variando en cada capa oculta el número de neuronas (entre 2 y 10); así como también el número de capas (entre 1 y 2).
- Una capa de salida con una neurona, y
- Una salida.

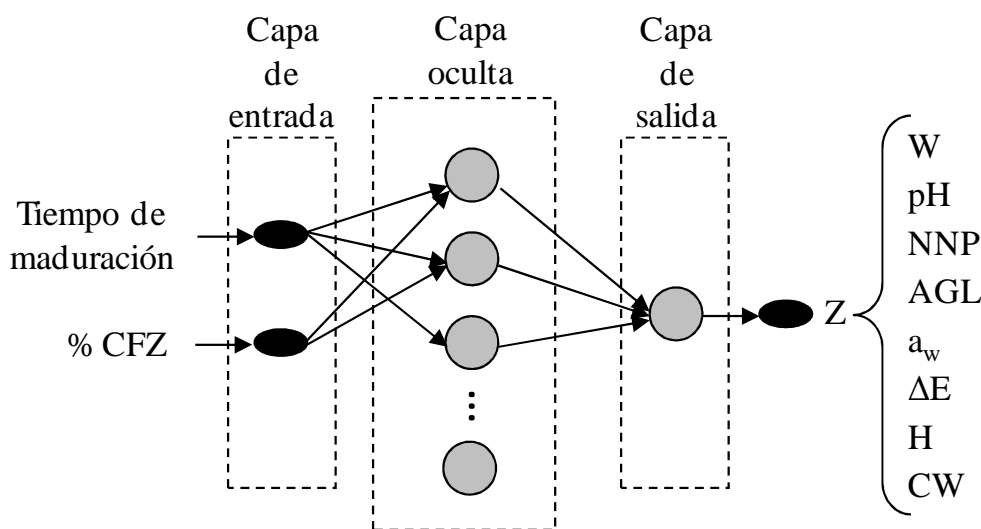


Figura 4.40. Estructura de la red neuronal diseñada.

Tabla 4.18. Diseño de la RNA: número de capas ocultas y número de neuronas en cada capa oculta.

	Parámetros	Capa oculta	Neuronas en la capa oculta
Químicos	W	1	3
	pH	1	5
	NNP	2	5/4
	AGL	1	5
Físicos	a_w	1	4
	ΔE	2	5/3
	H	1	5
	CW	1	7

Para terminar de definir la red se seleccionaron las funciones de transferencia que permitieron obtener los mejores resultados. En la capa oculta la función de transferencia que resultó más apropiada fue de tipo tangente hiperbólica “tansig”; mientras que en la capa de salida, la función de transferencia seleccionada fue lineal “purelin”.

La capacidad de la RNA diseñada para simular se verificó mediante comparación de los resultados experimentales obtenidos para cada parámetro físico-químico con los simulados. En las figuras 4.41-4.48 se muestra la representación de los valores estimados aplicando la RNA y los experimentales para cada parámetro (W, pH, NNP, AGL, a_w , ΔE , H y CW). En las mismas figuras se presentan los intervalos de confianza para cada regresión, con un nivel de confianza del 95%. Se puede observar que los puntos se localizan cerca de la bisectriz, hecho que indica una buena correlación entre ambos conjuntos de datos, simulados y experimentales.

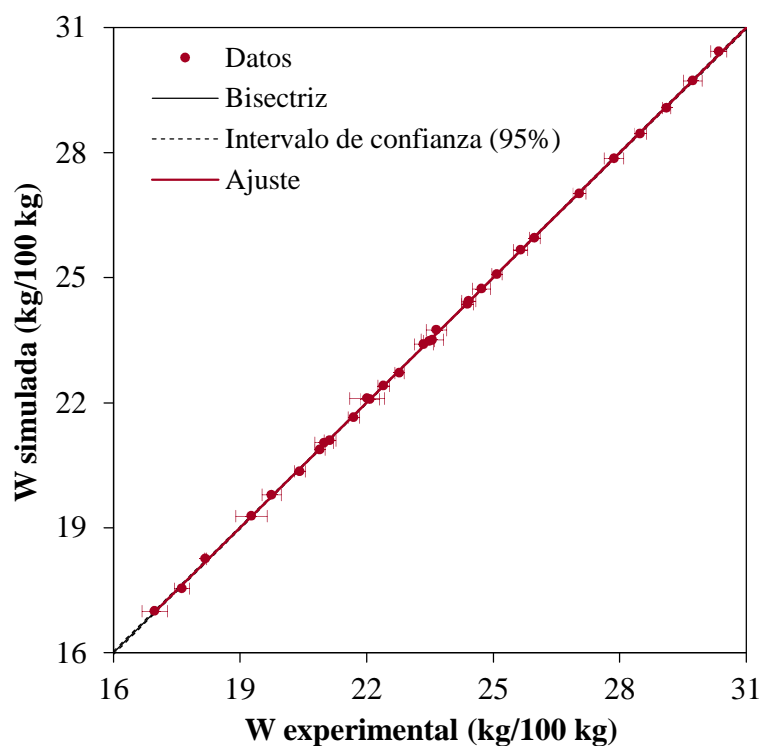


Figura 4.41. Comparación entre el contenido de humedad simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

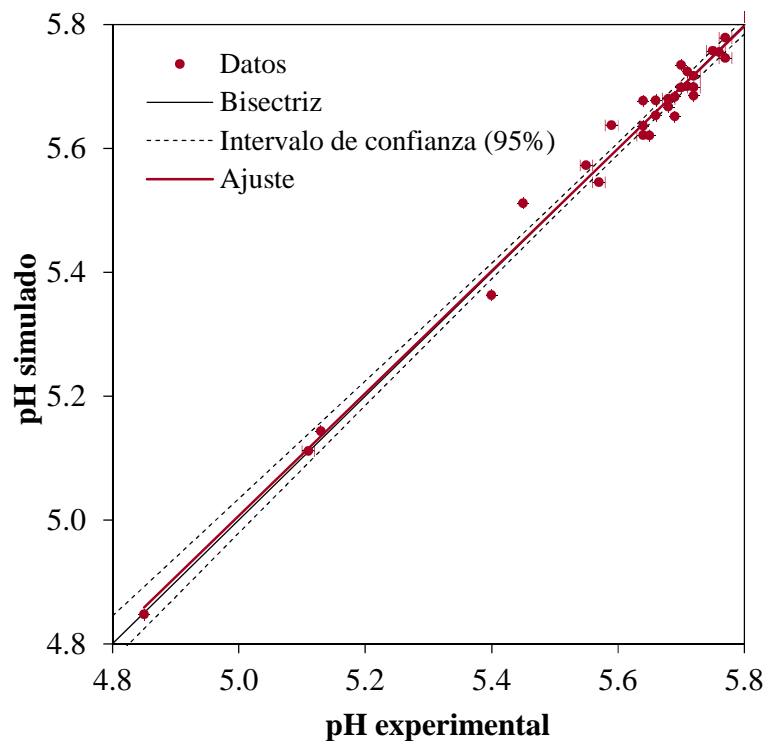


Figura 4.42. Comparación entre el pH simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

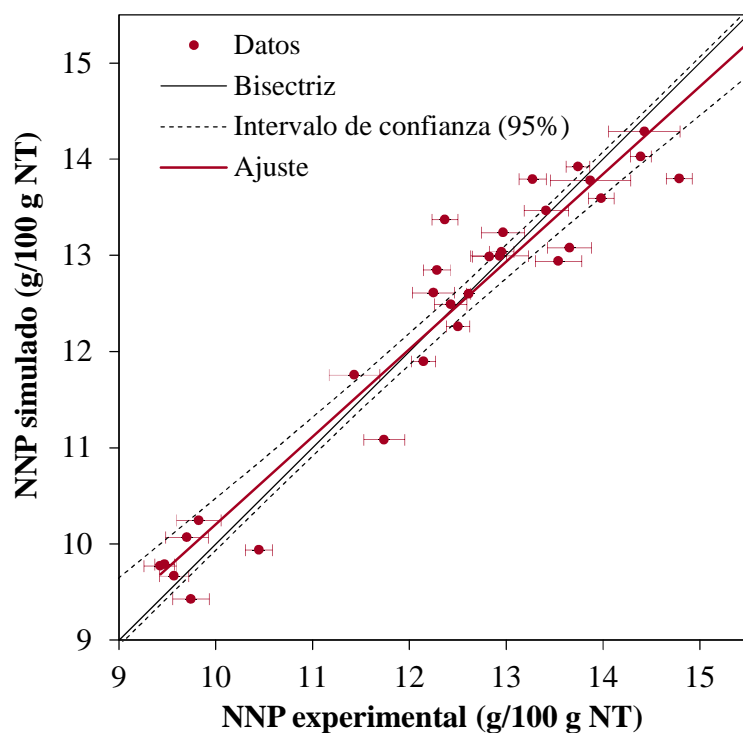


Figura 4.43. Comparación entre el contenido en NNP simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

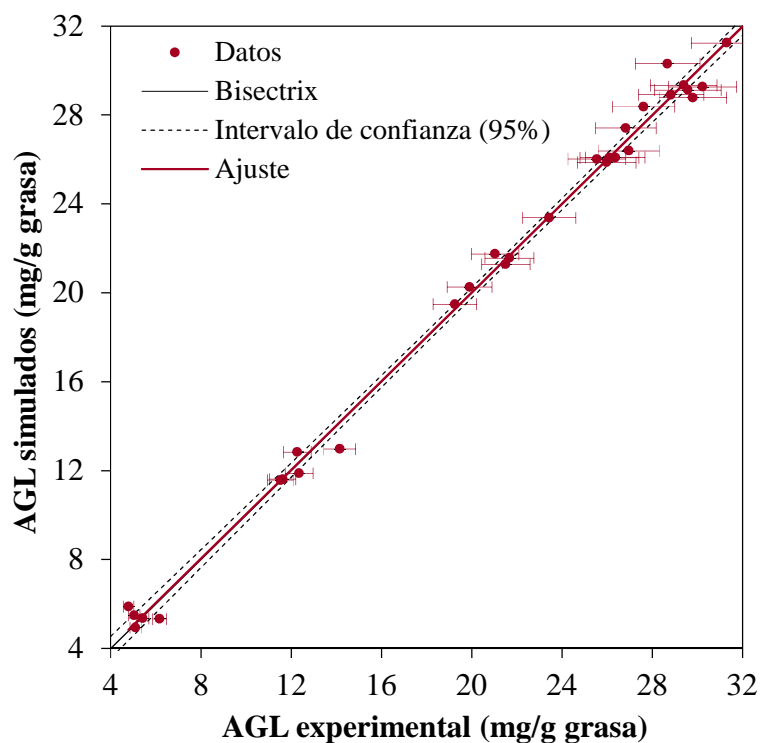


Figura 4.44. Comparación entre el contenido en ácidos grasos libres totales (AGL) simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

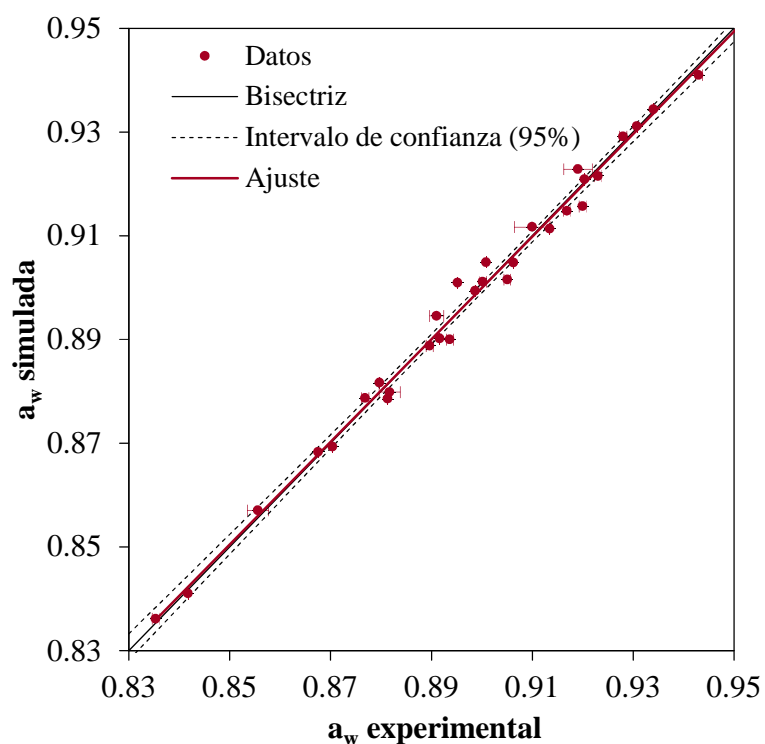


Figura 4.45. Comparación entre la actividad de agua simulada mediante la RNA y la obtenida experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

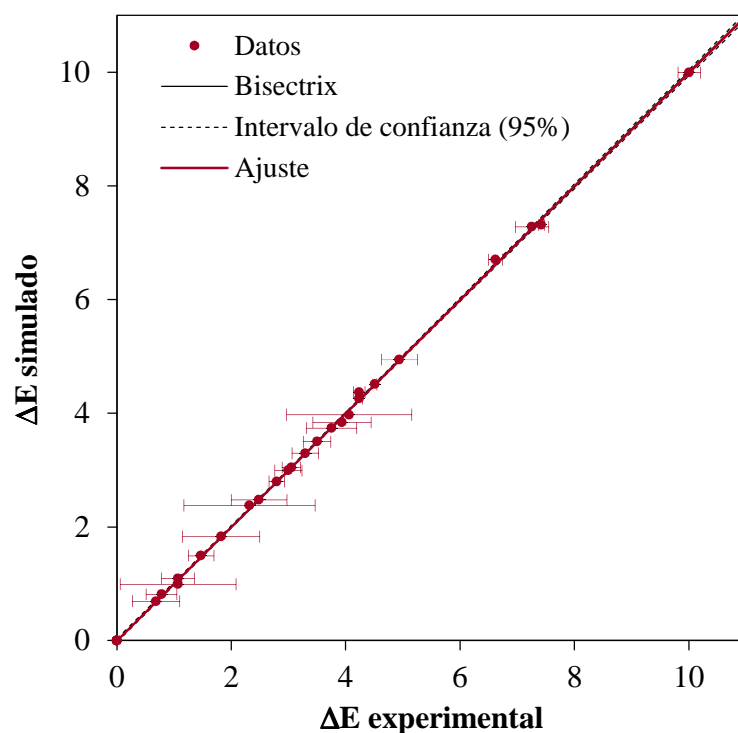


Figura 4.46. Comparación entre el cambio de color (ΔE) simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

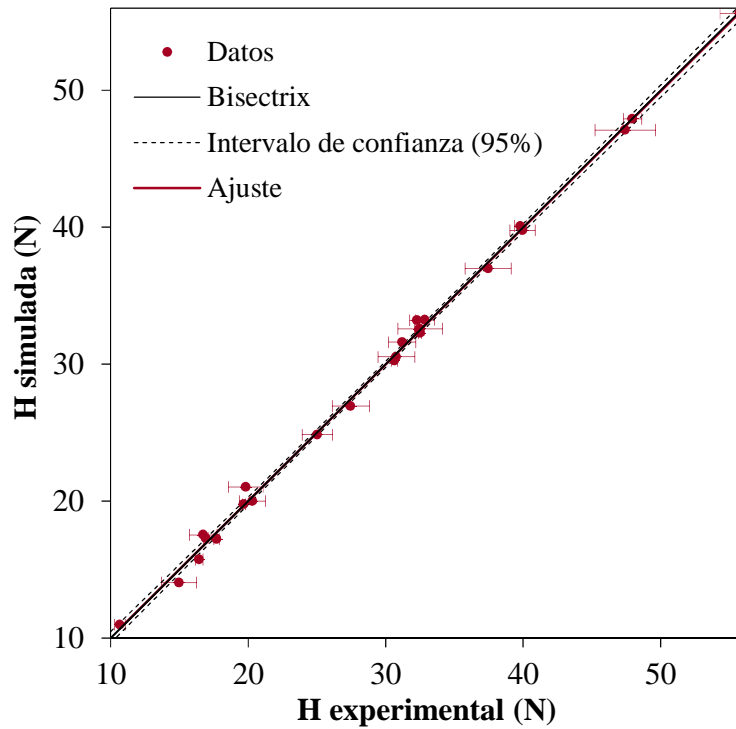


Figura 4.47. Comparación entre la dureza simulada mediante la RNA y la obtenida experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

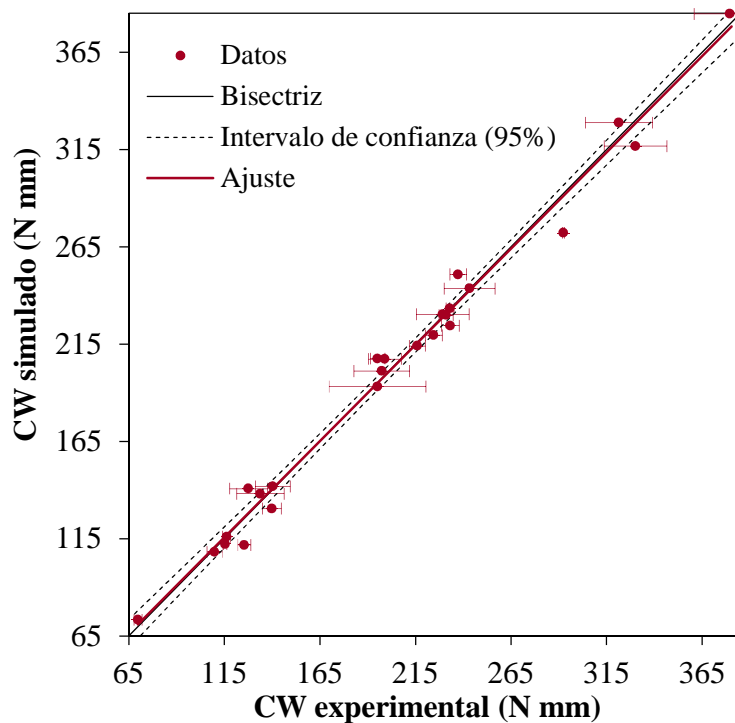


Figura 4.48. Comparación entre el trabajo de compresión simulado mediante la RNA y el obtenido experimentalmente durante el proceso de secado-maduración de muestras de sobrasada enriquecidas con 0, 3, 6, 9 y 12% de CFZ.

Con el fin de analizar matemáticamente la bondad del modelo de RNA se ajustaron los datos simulados y los experimentales mediante regresión lineal y se determinó el porcentaje de varianza explicada y el error relativo medio de cada parámetro. Como se puede observar en la tabla 4.19, los valores de las pendientes de las regresiones lineales estuvieron comprendidas entre 0.9 y 1.0, mientras que la intersección con el eje de ordenadas presentó valores entre 0.001 y 1.100 para todos los parámetros. Sólo en el caso del NNP la pendiente fue significativamente diferente a 1 (0.90) y la intersección con el eje de ordenadas, presentó un valor más elevado que en el caso de los otros parámetros de calidad. La bondad del ajuste proporcionado por el modelo obtenido mediante la RNA diseñada viene avalado por los elevados valores de r^2 obtenidos (la simulación de cada parámetros presentó valores de r^2 superiores a 0.960).

En la tabla 4.19 se presentan los valores para el porcentaje de varianza explicada y el error relativo medio obtenidos al comparar los resultados experimentales con los calculados para cada parámetro. La varianza explicada fue superior a 97% en todos los casos excepto para el contenido en NNP, y el ERM fue inferior al 3.3% para todos los parámetros.

Tabla 4.19. Simulación de la evolución de los parámetros físico-químicos de la sobrasada enriquecida en CFZ. Evaluación estadística de los resultados obtenidos por aplicación del modelo de RNA.

Parámetro	Pendiente	y-intersección	r^2	ERM (%)	VAR (%)
W	1.00	0.001	0.999	0.2	99.9
pH	0.99	0.065	0.994	0.3	97.2
NNP	0.90	1.100	0.965	3.0	88.5
AGL	1.00	0.048	0.998	3.3	99.7
a_w	0.99	0.007	0.996	0.2	98.9
ΔE	1.00	0.004	0.999	1.0	99.9
H	0.99	0.270	0.993	3.3	98.5
CW	1.00	0.540	0.999	1.8	99.8

A partir de los resultados presentados se puede concluir que el modelo diseñado mediante RNA permitió reproducir las relaciones entre los parámetros de entrada y los parámetros de salida con un elevado nivel de precisión.

4.2.5.1. Optimización

Con el objetivo de determinar el contenido óptimo de concentrado de fibra de zanahoria que se puede adicionar a la sobrasada, manteniendo la calidad del producto tradicional, se formuló un problema de optimización. Para ello, se definió como función objetivo a maximizar y también como variable de decisión el porcentaje de concentrado de fibra alimentaria de zanahoria (CFZ) añadida a la formulación del embutido. El porcentaje de CFZ y el tiempo de secado-maduración se consideraron como variables independientes.

Para resolver el problema de optimización, el porcentaje de CFZ se restringió al intervalo experimental, entre 0 y 12%. Para cada uno de estos parámetros se establecieron los intervalos de posibles valores (mínimo y máximo) como restricciones necesarias para definir la red neuronal (tabla 4.20). De acuerdo con la bibliografía y para garantizar de este modo la obtención de un embutido crudo curado de calidad, se consideró que dichos parámetros en el producto final debían estar comprendidos dentro de los intervalos propuestos en la tabla 4.20.

Utilizando las redes neuronales artificiales desarrolladas se simularon los valores de los parámetros físico-químicos.

Mediante la aplicación del modelo propuesto, teniendo en cuenta las restricciones establecidas para cada parámetro físico-químicos al final del secado-maduración (tabla 4.20) y usando la función “interp1” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU) para estimar los valores iniciales de cada parámetro físico-químico para los diferentes contenidos en CFZ, se procedió a la resolución del problema de optimización mediante la función “ga” de Matlab 7.5 (The MathWorks Inc., EEUU). Se obtuvo un valor óptimo de la variable de decisión de 4.9% de CFZ.

Tabla 4.20. Intervalos establecidos para los parámetros físico-químicos utilizados como restricciones en el problema de optimización.

Parámetro	Intervalo	Referencia
CFZ (%)	[0, 12]	Eim et al. (2008)
W (kg/100 kg)	[15, 25]	Simal et al. (2003), Salgado et al. (2005)
pH	[4.2, 5.8]	Puig et al. (1989), Llull et al. (2002)
NNP (g/100 g NT)	[0, 20]	Llull et al. (2002)
AGL (mg/g grasa)	[3.5, 38]	Marco et al. (2006), Eim et al. (2008)
a_w (T=25°C)	[0.8, 0.9]	Roselló et al. (1995), Moretti et al. (2004)
ΔE	[0, 5]	Valencia et al. (2006), Eim et al. (2008)
H (N)	[14, 40]	Llull et al. (2002)
CW (N mm)	[98, 270]	Llull et al. (2002)

En la tabla 4.21 se presentan los valores simulados de los diferentes parámetros físico-químicos con el tiempo de secado-maduración para sobrasada con el contenido óptimo de CFZ. Se puede observar que, en el punto final, los valores de los diferentes parámetros de calidad cumplen con las restricciones establecidas en el problema de optimización.

Tabla 4.21. Evolución de los parámetros físico-químicos durante el proceso de secado-maduración. Simulación obtenida para el valor de CFZ óptimo (4.9%) usando la RNA diseñada.

t (Días)	W (% b.h.)	pH	NNP (g/100 g NT)	AGL (mg/g grasa)	a_w	ΔE	H (N)	CW (N mm)
0	29.3	5.76	9.44	5.3	0.93	1.30	16.4	111.4
7	25.4	5.74	11.76	12.6	0.92	1.26	18.1	126.3
14	23.8	5.7	13.14	22.4	0.91	1.47	27.1	171.3
21	22.7	5.61	13.35	29.4	0.89	2.12	28.6	205.1
28	21.4	5.62	13.55	31.2	0.89	4.67	31.0	240.0
49	18.6	5.57	12.85	31.6	0.87	4.35	35.3	270.0

El valor de CFZ máximo (4.9%) que es posible añadir a la sobrasada cumpliendo las restricciones de calidad está en concordancia con los resultados propuestos por diferentes autores, si bien ninguno de ellos utilizó un método de optimización. Los resultados obtenidos por otros autores parecen indicar que la cantidad máxima de fibra que se puede añadir sin disminuir la calidad del producto depende, entre otras variables, del tipo de fibra alimentaria. Diferentes autores obtuvieron resultados satisfactorios agregando un 2% de concentrado de fibra de frutas (melocotón, manzana y naranja) (García et al., 2002.), hasta el 4% de concentrado de fibra de cereales (García et al., 2002; Campagnol et al., 2012), y hasta el 5% de concentrado de fibra de albedo de limón (Aleson-Carbonell et al., 2004). Sin embargo, algunos autores determinaron que es posible la adición de hasta 10% de fibra de polisacáridos como la inulina, conservando las características de los embutidos crudos curados (Mendoza et al., 2001 y Beriain et al., 2011).

Entre los parámetros físico-químicos utilizados como restricciones en el problema de optimización propuesto, el trabajo de compresión fue el que más influencia ejerció en la determinación del valor óptimo. Esto es debido al importante efecto de la adición de fibra en este parámetro, mostrando un importante aumento cuando el contenido en concentrado de fibra alimentaria aumenta. Como se puede observar en la tabla 4.21, el trabajo de compresión estimado para la sobrasada madurada durante 49 días fue de 270 N mm, siendo este valor, el límite más alto permitido para esta variable (tabla 4.16), mientras que el resto de los parámetros se mantuvieron dentro de los intervalos permitidos. Este hecho viene avalado por los trabajos realizados por García et al. (2002), que observaron que la adición de fibra alimentaria provoca el aumento de los parámetros texturales en los embutidos crudos curados, tales como la dureza y el trabajo de compresión, y por lo tanto, la cantidad máxima de fibra añadida queda determinada por las características de textura finales del producto.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Se ha validado una metodología de optimización para la obtención de un concentrado de fibra de calidad, basada en la modelización y simulación del secado convectivo de zanahoria no solo desde el punto de vista de la transferencia de materia sino también incluyendo criterios relacionados con los atributos de calidad del producto final.

Se ha diseñado una metodología para la elaboración de un embutido crudo curado (sobrasada) enriquecido en un concentrado de fibra alimentaria, optimizando la proporción de fibra alimentaria que se puede incorporar sin que se vea alterado su proceso de secado-maduración.

Las conclusiones específicas, más relevantes se exponen a continuación clasificadas en diferentes apartados:

Obtención del concentrado de fibra alimentaria de zanahoria

Transferencia de materia

- La isoterma de sorción, que presentó la forma de tipo III, se representó satisfactoriamente mediante el modelo de GAB (ERM=5.6% y VAR=99.9%) incluyendo el efecto de la temperatura (dentro del intervalo 10-50 °C). Se determinaron el calor isostérico neto de sorción y la entropía diferencial, que presentaron una importante variación con el contenido de humedad de acuerdo con la ecuación de Ratti.

- El estudio de las cinéticas de secado de zanahoria no mostró la presencia de encostramiento superficial ni períodos de inducción o de velocidad de secado constante, teniendo lugar el proceso a velocidad de secado decreciente. Así mismo, se observó una escasa influencia del contenido de humedad sobre la velocidad de secado. El efecto de la temperatura sobre las curvas de secado fue significativa dentro del intervalo estudiado (40-90 °C).

- La contracción del volumen y la disminución de la longitud sufrida por la zanahoria durante el proceso de secado resultó ser de tipo ideal (porosidad despreciable), pudiéndose describir satisfactoriamente asumiendo la dependencia lineal de estos parámetros con la humedad media.

- Se ha propuesto un modelo difusivo representativo del transporte de materia que tiene lugar durante el secado de zanahoria, considerando importante tanto la resistencia interna como la externa a la transferencia de materia y la contracción de volumen sufrida por el sólido. El coeficiente de difusión efectivo mostró únicamente dependencia con la temperatura y se describió adecuadamente según la ecuación de Arrhenius. Así mismo, el coeficiente de transferencia de materia presentó una dependencia lineal con la temperatura de secado. Se obtuvieron resultados satisfactorios (VAR=99.4±0.3% y ERM=3.3±0.6%) al simular las cinéticas de secado de zanahoria mediante el modelo propuesto, indicando la validez de las hipótesis asumidas.

Cinéticas de degradación

- Las cinéticas de degradación de los atributos considerados representativos de la calidad de la zanahoria (contenidos en carotenoides totales y en polifenoles totales, y actividad antioxidante) se representaron adecuadamente mediante el modelo de Weibull (valores medios de la varianza explicada, 97.1±3.3, 98.9±0.6%, 97.3±4.0% y del error medio relativo, 2.8±1.2%, 5.7±1.0% y 3.6±1.8%, respectivamente) dentro del rango de temperaturas de aire de secado estudiado (40-90 °C). El parámetro α del modelo de Weibull se ajustó adecuadamente, para los tres atributos, a una ecuación de tipo Arrhenius siendo la E_a estimada de 52.7 kJ/mol, 22.1 kJ/mol y 27.5 kJ/mol para la degradación del contenido de carotenoides totales, de polifenoles totales y de la actividad antioxidante, respectivamente. El parámetro β del modelo de Weibull presentó valores inferiores a 1 en el caso de la degradación de los carotenoides totales ($\beta=0.38$) y de la actividad antioxidante ($\beta=0.41$) lo que implica una disminución de la velocidad de degradación con el tiempo de secado, y por tanto con el contenido en humedad, mientras en el caso de la degradación de los polifenoles

totales, β fue similar a 1 ($\beta=0.953$), indicativo de una velocidad de degradación constante.

Optimización de las condiciones de secado

- Haciendo uso de los modelos propuestos para simular la transferencia de agua y las cinéticas de degradación durante el proceso de secado, junto con los valores identificados para los diferentes parámetros, fue posible predecir el tiempo de secado necesario para obtener un producto con un contenido de humedad final determinado, y bajo estas condiciones, cuales son las concentraciones en carotenoides totales, polifenoles totales y la actividad antioxidante del producto final.

- La metodología propuesta permitió establecer los intervalos de temperaturas óptimas de secado para obtener un producto final con la mayor retención de cada uno de los atributos de calidad valorados individualmente.

- La mínima suma de las pérdidas relativas de los atributos considerados se consiguió en un intervalo de temperatura óptima entre 52.6 y 57.7 °C (para humedades finales comprendidas entre 1.5 y 0.5kg/kg ss).

- El concentrado de fibra alimentaria secado a la temperatura óptima presentó unas características tecnológicas adecuadas para su uso como ingrediente funcional en matrices ricas en grasas.

Elaboración de sobrasada enriquecida en fibra alimentaria

Evolución de los parámetros físico-químicos durante la maduración de sobrasada

- La adición de concentrado de fibra en diferentes proporciones (entre 3 y 12%) a la formulación modificó significativamente el proceso de maduración de sobrasada, siendo más evidentes los cambios cuanto mayor fue el porcentaje de fibra añadido.

- El pH fue el parámetro químico que se vio mas afectado por la adición del concentrado de fibra, observándose que a partir de contenidos en fibra del 6%

el valor del pH se mantuvo prácticamente constante con el tiempo de maduración.

- Los procesos proteolíticos se vieron poco afectados por la adición de fibra. Al final de la maduración, no se observaron diferencias en la microestructura de las fibras musculares ni en el contenido de nitrógeno no proteico entre las muestras control y las enriquecidas.

- El proceso lipolítico sólo se vio afectado por la adición de elevados porcentajes de fibra. Se observaron diferencias significativas con respecto al control, en el recuento de microorganismos lipolíticos de la muestra enriquecida en 12% de fibra, y en el contenido en ácidos grasos libres en muestras con 9% y 12% de fibra.

- La humedad, actividad de agua y parámetros texturales, son los parámetros que se vieron más afectados por la adición de concentrado de fibra. Un incremento en el contenido de fibra alimentaria en la sobrasada provocó una disminución en el contenido de humedad y en la actividad de agua del producto, así como un aumento de la dureza y del trabajo de compresión. En consecuencia la aceptación sensorial de las sobrasadas con elevado contenido en fibra (6-12%) se vio disminuida.

- Las cinéticas de secado de sobrasada se vieron afectadas por la adición de fibra alimentaria de zanahoria en el intervalo experimental estudiado (3-12%). Por aplicación del modelo difusivo propuesto, considerando ambas resistencias, interna y externa a la transferencia de materia, se obtuvieron resultados satisfactorios al simular las cinéticas de secado de sobrasada enriquecida en fibra, indicando la validez de las hipótesis asumidas ($ERM=0.5\%$). El coeficiente de difusión efectivo presentó una dependencia de tipo exponencial con el contenido de concentrado de fibra alimentaria mientras que el coeficiente de transferencia de materia (k_{cp}) permaneció constante e independiente de éste parámetro.

Simulación y optimización mediante redes neuronales artificiales

- Se diseñó una herramienta de cálculo, basada en una estructura de red neuronal artificial que permitió modelizar satisfactoriamente ($ERM \leq 3.35\%$) la evolución de los parámetros físico-químicos y texturales representativos de la calidad de la sobrasada y optimizar el contenido de concentrado de fibra alimentaria de zanahoria en la formulación de sobrasada. Se resolvió el problema de optimización usando la RNA diseñada, determinándose un valor óptimo de concentrado de fibra alimentaria de zanahoria de 4.9%.

6. RECOMENDACIONES

6. RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede sugerir continuar la investigación centrándose en los siguientes aspectos:

1. Estudiar el uso de subproductos agroindustriales como fuente de fibra alimentaria y/o antioxidantes
2. Realizar un estudio detallado de la influencia de la fuente de fibra alimentaria sobre el proceso de maduración de sobrasada enriquecida.
3. Analizar en profundidad las isotermas de equilibrio de la sobrasada, evaluando la influencia del contenido en ingrediente funcional y de la temperatura sobre las isotermas de sorción.
4. Determinar la influencia de la composición de sobrasada sobre la máxima concentración de fibra admitida.
5. Profundizar en el estudio de las modificaciones bioquímicas y microbiológicas que tienen lugar durante la maduración de sobrasada enriquecida.
6. Aplicar la metodología validada en este trabajo al diseño de otros embutidos crudos curados enriquecidos en fibra.
7. Profundizar en el diseño de herramientas de optimización de procesos agroalimentarios en base a criterios de calidad del producto y de eficiencia energética.

7. NOMENCLATURA

7. NOMENCLATURA

a_s	Constante in la ecuación 4.10	m^2/s
a_i	Actividad componente i	
a_L	Parámetro de la ecuación 3.3	
a_V	Parámetro de la ecuación 3.4	
a_w	Actividad de agua	
a^*	CIELab* coordenada de color	
A	Constante general de las ecuaciones 1.5-1.8 y 4.1	
AGI	Ácidos grasos libres insaturados	mg/g grasa
AGL	Ácidos grasos libres totales	mg/g grasa
AGS	Ácidos grasos libres saturados	mg/g grasa
bh	Base húmeda	
b_L	Parámetro de la ecuación 3.3	
b_s	Constante in la ecuación 4.10	$1/(\% \text{ bh inicial})$
b_V	Parámetro de la ecuación 3.4	
b^*	CIELab* coordenada de color	
B	Constante general de las ecuaciones 1.5-1.8 y 4.1	
c_s	Constante in la ecuación 4.10	m^2/s
C	Constante general de las ecuaciones 1.5-1.8 y 4.1	
C_{eq}	Concentración de equilibrio	
CFZ	concentrado de fibra alimentaria de zanahoria	
C_g	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.11)	
C_{g0}	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.11)	
C_w	Concentración (Modelo de Weibull, ecuación 3.19)	
C_{w0}	Concentración inicial (Modelo de Weibull, ecuación 3.19)	
C_0	Concentración inicial	
CW	Trabajo de compresión	N mm
D_{ef}	Coefficiente de difusión efectivo	m^2/s
D_0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius	m^2/s
E_a	Energía de activación	J/mol

ERM	Error relativo medio	%
f_i	Fugacidad del componente i	
f_i^0	Fugacidad de referencia del componente i	
H_m	Calor de sorción para la monocapa	kJ/mol
H_n	Calor de sorción para la multicapa	kJ/mol
H	Dureza	N
J	Densidad de flujo de materia	kg/m ² s
J_0	Función de Bessel de primera especie de orden 0	
J_1	Función de Bessel de primera especie de orden 1	
k_{cp}	Coefficiente de transferencia de materia	kg/(m ² s)
k_c	Coefficiente de transferencia de materia	m/s
K_g	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.12)	
K_0	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.12)	
L	Longitud media del cilindro	m
L_v	Calor latente de vaporización del agua pura	kJ/mol
L_0	Longitud media inicial del cilindro	m
L^*	CIELab* coordenada de color	
M_w	Peso molecular del agua	kg/kmol
n_w	Moles de agua sorbida	mol
N	Número de datos experimentales (ecuación 3.24)	
NNP	Nitrógeno no proteico	g/100 g NT
NT	Contenido en nitrógeno total	g
P_s	Presión de saturación (ecuación 3.18)	atm
P_v	Presión de vapor en la superficie del sólido	atm o Pa o Bar
P_v^0	Presión de vapor del agua pura a la temperatura del sólido	atm o Pa o Bar
Q^{st}	Calor isotérico de sorción	kJ/mol
Q_n^{st}	Calor isotérico neto de sorción	kJ/mol
r	Distancia sobre el eje r	m
R	Radio del cilindro	m
\mathfrak{R}	Constante universal de los gases	J/mol K

RNA	Red neuronal artificial	
r^2	Coeficiente de correlación	
ss	Sólido seco	
S	Concentración de CFZ	% bh inicial
S_d	Entropía diferencial	kJ/(mol K)
S_y	Desviación estándar de la muestra	
S_{yx}	Desviación estándar de la simulación	
t	Tiempo	s o días
T	Temperatura	°C
T_{abs}	Temperatura absoluta	K
T_{opt}	Temperatura óptima	°C
V	Volumen medio del cilindro	m^3
VAR	Varianza explicada	%
V_{calci}	Valor calculado	
V_{expi}	Valor experimental	
V_0	Volumen medio inicial del cilindro	m^3
W	Contenido de humedad media	kg/kg ss
W_e	Contenido de humedad de equilibrio	kg/kg ss
W_f	Contenido de humedad media final	kg/kg ss
W_{g0}	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.10)	kg/kg ss
W_l	Contenido de humedad local	kg/kg ss
W_m	Contenido de humedad de la monocapa	kg/kg ss
W_s	Contenido de humedad en la superficie del sólido	kg/kg ss
W_0	Contenido de humedad inicial	kg/kg ss
x	Distancia sobre el eje x	m

Símbolos griegos

α	Parámetro del modelo de Weibull (ecuación 3.19)	s
α_o	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.20)	s
β	Parámetro del modelo de Weibull (ecuación 3.19)	
ΔE	Cambio de color (ecuación 3.2)	

ΔH	Entalpía	J/mol
ΔH_m	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.10)	J/mol
ΔH_c	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.11)	J/mol
ΔH_k	Parámetro del modelo de GAB (ecuación 1.12)	J/mol
ρ_{ss}	Densidad de sólido seco	kg ss/m ³
ΔG	Energía libre	kJ/mol
ϕ_∞	Humedad relativa del aire de secado	
ϕ	Humedad relativa de equilibrio	
γ_v	Raíces de la ecuación 3.17	
Ψ	Humedad local adimensional	

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abalone, R., Gastón, A., Cassinera, A., & Lara, M.A. (2006). Thin Layer Drying of Amaranth Seeds. *Biosystems Engineering*, 93 (2), 179-188.
- Abakarov, A., & Nuñez, M. (2012). Thermal food processing optimization: Algorithms and software. *Journal of Food Engineering*. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.02.013.
- Acevedo, B., Montiel, M., & Avanza, J. (2004). Estudio cinetico de la degradación de la actividad antioxidante hidrosoluble de jugos citricos por tratamiento termico. *FACENA*, 20, 91-95.
- Aggarwal, K.K., Singh, Y., Chandra, P., & Puri, M. (2005). Bayesian regularization in a neural network model to estimate lines of code using function points. *Journal of Computer Sciences*, 1 (4), 505-509.
- Aguirre-Cruz, A., Álvarez-Castillo, A., Castrejón-Rosales, T., Carmona-García, R., & Bello-Pérez, L.A. (2010). Moisture adsorption behavior of banana flours (*Musa paradisiaca*) unmodified and modified by acid-treatment. *Starch-Starke*, 62 (12), 658-666.
- Ahmed, M., Akter, M., & Eum, J. (2010). Effect of pretreatments and drying temperatures on sweet potato flour. *International Journal of Food Science and Technology*, 45 (4), 726-732.
- Alasalvar, C., Al-Farsi, M., Quantick, P.C., Shahidi, F., & Wiktorowicz, R. (2005). Effect of chill storage and modified atmosphere packaging (MAP) on antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, phenolics and sensory quality of ready-to-eat shredded orange and purple carrots. *Food Chemistry*, 89, 69-76.
- Aleson-Carbonell, L., Fernández-López, J., Sendra, E., Sayas-Barberá E., & Pérez-Alvarez J.A. (2004). Quality characteristics of a non-fermented dry-cured sausage formulated with lemon albedo. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 2077-2084.

- Aleson-Carbonell, L., Fernández-López, J., Pérez-Alvarez, J.A., & Kuri V. (2005). Characteristics of beef burger as influenced by various types of lemon albedo. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6 (2), 247-255.
- Al-Mahasneh, M.A., Rababah, T.M., & Yang, W. (2007). Moisture sorption thermodynamics of defatted sesame meal (DSM). *Journal of Food Engineering*, 81, 735-740.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A., (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 6, 297-307.
- Amami, E., Khezami, L., Vorobiev, E., & Kechaou, N. (2008). Effect of Pulsed Electric Field and Osmotic Dehydration Pretreatment on the Convective Drying of Carrot Tissue. *Drying Technology*, 26, 231-238.
- AOAC (1997). Official method of analysis. Association of Official Analytical Chemistry, Arlington, USA.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., & Karademir, S.E. (2004) Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7970-7981.
- Argyropoulos, D., Alex, R., Kohler, R., & Müller, J. (2012). Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption. *LWT-Food Science and Technology*, 47 (2), 324-331.
- Aro Aro, J.M., Nyam-Osor, P., Tsuji, K., Shimada, K., Fukushima, M., & Sekikawa, M. (2010). The effect of starter cultures on proteolytic changes and amino acid content in fermented sausages. *Food Chemistry*, 119, 279-285.

- ASAE Standards (2004). Moisture relationships of plant-based agricultural products. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- Astruc, T., Labas, R., Vendeuvre, J.L., Martin, J.L., Taylor, R.G. (2008). Beef sausage structure affected by sodium chloride and potassium lactate. *Meat Science*, 80, 1092-1099.
- Ayadi, M.A., Kechaou, A., Makni, I., & Attia, H. (2009). Influence of carrageenan addition on turkey meat sausages properties. *Journal of Food Engineering*, 93, 278-283.
- Banga, J.R., Balsa-Canto, E., Moles, C.G., & Alonso, A.A. (2003). Improving food processing using modern optimization methods. *Trends in Food Science & Technology*, 14, 131-144.
- Baranski, R., Allender, C., & Klimek-Chodacka, M. (2011). Towards better tasting and more nutritious carrots: Carotenoid and sugar content variation in carrot genetic resources. *Food Research International*. doi:10.1016/j.foodres.2011.05.006.
- Barati, E., & Esfahani, J.A. (2011). A new solution approach for simultaneous heat and mass transfer during convective drying of mango. *Journal of Food Engineering*, 102 (4), 302-309.
- Barati, E., & Esfahani, J.A. (2012). Mathematical simulation of convective drying: Spatially distributed temperature and moisture in carrot slab. *International Journal of Thermal Sciences*, 56, 86-94.
- Baş, D., & Boyacı, İ.H. (2007). Modeling and optimization II: Comparison of estimation capabilities of response surface methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction. *Journal of Food Engineering*, 78, 846-854.
- Bengtsson, H., Montelius, C., & Tornberg, E. (2011). Heat-treated and homogenized potato pulp suspensions as additives in low-fat sausages. *Meat Science*, 88, 75-81.

- Beriain, M.J., Gómez, I., Petri, E., Insausti, K., & Sarriés, M.V. (2011). The effects of olive oil emulsified alginate on the physico-chemical, sensory, microbial, and fatty acid profiles of low-salt, inulin-enriched sausages. *Meat Science*, 88 (1), 189-197.
- Berruti, F.M., Klaas, M., Briens, C., & Berruti F. (2009). Model for convective drying of carrots for pyrolysis. *Journal of Food Engineering*, 92, 196-201.
- Białobrzewski I. (2007). Determination of the mass transfer coefficient during hot-air-drying of celery root. *Journal of Food Engineering*, 78, 1388-1396.
- Bon, J., Rossello, C., Femenia, A., Eim, V.S., & Simal, S. (2007). Mathematical modeling of drying kinetics for apricots: Influence of the external resistance to mass transfer. *Drying Technology*, 25 (11), 1829-1835.
- Boudhrioua N., Kouhila M., & Kechaou N. (2008). Experimental and mathematical investigations of convective solar drying of four varieties of olive leaves. *Food and Bioproducts Processing*, 86 (3), 176-184.
- Bourne, M.C., (2002). Principles of objective texture measurement. In M. C. Bourne, (Ed.), *Food texture and viscosity: Concept and measurement*. San Diego, USA, 107-188.
- Broncano, J.M., Otte, J., Petrón, M.J., Parra, V., & Timón, M.L. (2012). Isolation and identification of low molecular weight antioxidant compounds from fermented “chorizo” sausages. *Meat Science*, 90, 494-501.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., & Troller, E. (1940). On the theory of the Van der Waals adsorption of gas. *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- Campagnol, P.C.B., Alves dos Santos, B., Wagner, R., Terra, N.N., & Rodrigues Pollonio M.A. (2012). Amorphous cellulose gel as a fat substitute in fermented sausages. *Meat Science*, 90 (1), 36-42.

- Caprez, A., Arrigoni, E., Amado, R., & Zeukom, H. (1986). Influence of different types of thermal treatment on the chemical composition and physical properties of wheat bran. *Journal of Cereal Science*, 4, 233-239.
- Cárcel, J.A., Garcia-Perez, J.V., Riera, E., & Mulet, A. (2011). Improvement of Convective Drying of Carrot by Applying Power Ultrasound-Influence of Mass Load Density. *Drying Technology*, 29, 174-182,
- Cardarelli, H.R., Buriti, F.C.A., Castro, I.A., & Saad, S.M.I. (2008). Inulin and oligofructose improve sensory quality and increase the probiotic viable count in potentially synbiotic *petit-suisse* cheese. *LWT-Food Science and Technology*, 41 (6), 1037-1046.
- Casaburi, A., Di Monaco, R., Cavella, S., Toldrá, F., Ercolini, D., & Villani, F. (2008). Proteolytic and lipolytic starter cultures and their effect on traditional fermented sausages ripening and sensory traits. *Food Microbiology*, 25, 335-347.
- Casquete, R., Benito, M.J., Martín, A., Ruiz-Moyano, S., Córdoba, J.J., & Córdoba, M.G. (2011). Role of an autochthonous starter culture and the protease EPg222 on the sensory and safety properties of a traditional Iberian dry-fermented sausage “salchichón”. *Food Microbiology*, 28 (8), 1432-1440.
- Castellano, P., González, C., Carduza, F., & Vignolo, G. (2010). Protective action of *Lactobacillus curvatus* CRL705 on vacuum-packaged raw beef. Effect on sensory and structural characteristics. *Meat Science*, 85, 394-401.
- Castell-Palou A., Rosselló, C., Femenia, A., Bon, J., & Simal, S. (2011). Moisture profiles in cheese drying determined by TD-NMR: Mathematical modeling of mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 104, 525-531.
- Cervenka, L., Rezkova, S., & Kralovsky, J. (2008). Moisture adsorption characteristics of gingerbread, a traditional bakery product in Pardubice, Czech Republic. *Journal of Food Engineering*, 84 (4), 601-607.

- Chantaro, P., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2008). Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1987-1994.
- Chau, C.F., Chen, C.H., & Lee, M.H. (2004). Comparison of the characteristics, functional properties, and in vitro hypoglycemic effects of various carrot insoluble fiber-rich fractions. *LWT-Food Science and Technology*, 37 (2), 155-160.
- Chau, C.F., Wang, Y.T., & Wen Y.L. (2007). Different micronization methods significantly improve the functionality of carrot insoluble fibre. *Food Chemistry*, 100 (4), 1402-1408.
- Cieślik, E., Gręda, A., & Adamus, W. (2006). Contents of polyphenols in fruit and vegetables. *Food Chemistry*, 94, 135-142.
- Clemente, G., Bon, J., Benedito, J., & Mulet, A. (2009). Desorption isotherms and isosteric heat of desorption of previously frozen raw pork meat. *Meat Science*, 82 (4), 413-418.
- Clemente, G., Bon, J., Sanjuán, N., & Mulet, A. (2011). Drying modelling of defrosted pork meat under forced convection conditions. *Meat Science*, 88, 374-378.
- Collette, Y., & Siarry, Y. (2003). Multiobjective optimization. Principles and cases studies. Berlin: Springer-Verlag.
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion, 2nd ed. Oxford University Press: Oxford.
- Curcio, S., Aversa, M., Calabro, V., & Iorio, G. (2008). Simulation of food drying: FEM analysis and experimental validation. *Journal of Food Engineering*, 87, 541-553.
- Dadali, G., Demirhan, E., & Özbek, B. (2007). Color change kinetics of spinach undergoing microwave drying. *Drying Technology*, 25, 1713-1723.

- De Bonis, M.V., & Ruocco, G. (2008). A generalized conjugate model for forced convection drying based on an evaporative kinetics. *Journal of Food Engineering*, 89, 232-240.
- de Escalada Pla, M.F., Ponce, N.M., Stortz, C.A., Gerschenson, L.N., & Rojas A.M. (2007). Composition and functional properties of enriched fiber products obtained from pumpkin (*Cucurbita moschata* Duchesne ex Poiret). *LWT-Food Science and Technology*, 40 (7), 1176-1185.
- De Masi, T.W., Wardlaw, F.B., Dick, R.L., & Acton, J.C. (1990). Non protein nitrogen (NPN) and free amino acid contents of dry fermented and non fermented sausages. *Meat Science*, 27, 1-12.
- Demirel, D., & Turhan, M. (2003). Air-drying behavior of Dwarf Cavendish and Gros Michel banana slices. *Journal of Food Engineering*, 59, 1-11.
- Diplock, A.T., Aggett, P.J., Ashwell, M., Bornet, F., Fern, E.B. & Roberfroid, M.B. (1999). Scientific concepts of functional foods in Europe: consensus document. *British Journal of Nutrition*, 81, S1-S27.
- Di Scala, K., & Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 789-795.
- Djendoubi Mrad, N., Boudhrioua, N., Kechaou, N., Courtois, F., & Bonazzi, C. (2011). Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. *Food and Bioproducts Processing*. doi: 10.1016/j.fbp.2011.11.009.
- Edgar, T.F., Himmelblau, D.M., & Lasdon, L.S. (2001). Optimization of chemical process. Second edition. McGraw-Hill Higher Education. ISBN 0-07-039359-1.
- Eim, V.S., Simal, S., Rosselló, C., & Femenia, A. (2008). Effects of addition of carrot dietary fibre on the ripening process of a dry fermented sausage (sobrassada). *Meat Science*, 80, 173-182.

- Elleuch, M., Bedigian, D., Roiseux, O., Besbes, S., Blecker, C., & Attia, H. (2011). Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. *Food Chemistry*, 124 (2), 411-421.
- Eren, I., Yildiz-Turp, G., Kaymak-Ertekin, F., & Serdaroglu, M. (2008). The Effect of External Mass Transfer Resistance during Drying of Fermented Sausage. *Drying Technology*, 26 (12), 1543-1551.
- Fasina O.O. (2006). Thermodynamic properties of sweetpotato. *Journal of Food Engineering*, 75, 149-155.
- Fazaeli, M., Emam-Djomeh, Z., Omid, M., & Kalbasi-Ashtari, A. (2011). Prediction of the physicochemical properties of spray-dried black mulberry (*Morus nigra*) juice using artificial neural networks. *Food Bioprocess Technology*. doi: 10.1007/s11947-011-0648-x
- FDA. 1990. Food and Drugs Administration. Food additives permitted in direct addition to food for human consumption: gellan gum. 55(189):39613. Federal Register, U.S. Food and Drug Administration, Washington D.C., USA.
- Femenia, A., Sastre-Serrano, G., Simal, S., Garau, M.A., Eim, V.S., & Rosselló, C. (2009). Effects of air-drying temperature on the cell walls of kiwifruit processed at different stages of ripening. *LWT-Food Science and Technology*, 42 (1), 106-112.
- Fernández-López, J., Sendra, E., Sayas-Barberá, E., Navarro, C., & Pérez-Alvarez, J.A. (2008). Physico-chemical and microbiological profiles of “salchichón” (Spanish dry-fermented sausage) enriched with orange fibre. *Meat Science*, 80 (2), 410-417.
- Fernando, W., Ahmad, A., Shukor, S., & Lok, Y. (2008). A model for constant temperature drying rates of case hardened slices of papaya and garlic. *Journal of Food Engineering*, 88, 229-238.

- Figuerola, F., Hurtado, M.L., Estévez, A.M., Chiffelle, I., & Asenjo, F. (2005). Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food Chemistry*, 91 (3), 395-401.
- Fleury, N., & Lahaye, M. (1991). Chemical and physico-chemical characterisation of fibres from *Lamiaria digitata* (Kombu Breton): A physiological approach. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 55, 389-400.
- Fuentes-Alventosa, J.M., Rodríguez-Gutiérrez, G., Jaramillo-Carmona, S., Espejo-Calvo, J.A., Rodríguez-Arcos, R., & Fernández-Bolaños, J. (2009). Effect of extraction method on chemical composition and functional characteristics of high dietary fibre powders obtained from asparagus by-products. *Food Chemistry*, 113, 665-671.
- Galgano, F., Favati, F., Schirone, M., Martuscelli, M., & Crudele, M.A., (2003). Influence of indigenous starter cultures on the free fatty acids content during ripening in artisan sausages produced in the Basilicata region. *Food Technol. Biotechnol.* 41, 253-258.
- Garau, M.C., Simal, S., Femenia, A., & Rosselló, C. (2006). Drying of orange skin: drying kinetics modelling and functional properties. *Journal of Food Engineering*, 75 (2), 288-295.
- Garau, M.C., Simal, S., Rossello, C., & Femenia, A. (2007). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. *Food Chemistry*, 104, 1014-1024.
- García, M.L., Dominguez, R., Galvez, M.D., Casas, C., & Selgas, M.D. (2002). Utilization of cereal and fruit fibres in low fat dry fermented sausages. *Meat Science*, 60, 227-236.
- García Herrera, P., Sánchez-Mata, M.C., & Cámara M. (2010). Nutritional characterization of tomato fiber as a useful ingredient for food industry. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11 (4), 707-711.

- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Clemente, G., & Mulet, A. (2008). Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 18-25.
- Gaserod, O. (2007). Gastro-activated dietary fibers. *PCT International Applied*, 3, 25-32.
- Gibson, G.R., & Roberfroid M.B. (1995). Dietary modulation of the human colonic microbiote. Introducing the concept of prebiotics. *Journal of Nutrition*, 125, 1401-1412.
- Giner, S.A. (2009). Influence of internal and external resistances to mass transfer on the constant drying rate period in high-moisture foods. *Biosystems Engineering*, 102, 90-94.
- Gonçalves, E.C., Minim, L.A., Coimbra, J.S.R., & Minim V.P.R., (2005). Modeling sterilization process of canned foods using artificial neural networks. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 1269-1276.
- Gonçalves, E.M., Pinheiro, J., Abreu, M., Brandão, T.R.S., & Silva, C.L.M. (2010). Carrot (*Daucus carota L.*) peroxidase inactivation, phenolic content and physical changes kinetics due to blanching. *Journal of Food Engineering*, 97, 574-581.
- Gonzalez, N.J., Adhikari, K., & Sancho-Madriz M.F. (2011). Sensory characteristics of peach-flavored yogurt drinks containing prebiotics and synbiotics. *LWT-Food Science and Technology*, 44 (1), 158-163.
- Gorinstein, S., Poovarodom, S., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Veerasilp, S., Haruenkit, R., Ruamsuke, P., Katrich, E., & Tashma, Z. (2011). Antioxidant properties and bioactive constituents of some rare exotic Thai fruits and comparison with conventional fruits. In vitro and in vivo studies. *Food Research. International*, 44, 2222-2232.

- Götterup, J., Olsen, K., Knøchel, S., Tjener, K., Stahnke, L.H., & Møller, J.K.S. (2008). Colour formation in fermented sausages by meat-associated staphylococci with different nitrite- and nitrate-reductase activities. *Meat Science*, 78, 492-501.
- Gou, P., Comaposada, J., & Arnau J. (2002). Meat pH and meat fibre direction effects on moisture diffusivity in salted ham muscles dried at 5°C. *Meat Science*, 61, 25-31.
- Goula, A.M., & Adamopoulos, K.G. (2005). Stability of lycopene during spray drying of tomato pulp. *LWT-Food Science and Technology*, 38, 479-487.
- Goula, A.M., & Adamopoulos, K.G. (2006). Retention of ascorbic acid during drying of tomato halves and tomato pulp. *Drying Technology*, 24, 57-64.
- Goula, A.M., & Adamopoulos, K.G. (2010). Kinetic models of β -carotene degradation during air drying of carrots. *Drying Technology*, 28, 752-761.
- Guergoletto K.B., Magnani, M., San Martin, J., Andrade, C.G.T.J., & Garcia, S. (2010). Survival of *Lactobacillus casei* (LC-1) adhered to prebiotic vegetal fibers. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 415-421.
- Gülçin, I. (2011). Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*. doi: 10.1007/s00204-011-0774-2.
- Hemis, M., Singh, C.B., Jayas, D.S., & Bettahar, A. (2011). Simulation of coupled heat and mass transfer in granular porous media: application to the drying of wheat. *Drying Technology*, 29, 1267-1272.
- Heredia, J.B. & Cisneros-Zevallos, L. (2009). The effects of exogenous ethylene and methyl jasmonate on the accumulation of phenolic antioxidants in selected whole and wounded fresh produce. *Food Chemistry*, 115, 1500-1508.

- Herrero, A.M., Ordóñez, J.A., de Avila, M.D.R., Herranz, B., de la Hoz, L., & Cambero M.I. (2007). Breaking strength of dry fermented sausages and their correlation with texture profile analysis (TPA) and physico-chemical characteristics. *Meat Science*, 77 (3), 331-338.
- Hiranvarachat, B., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2011). Effects of acid pretreatments on some physicochemical properties of carrot undergoing hot air drying. *Food and Bioproducts Processing*, 89 (2), 116-127.
- Houben, J.H., & van't Hooft, B.J. (2005). Variations in product-related parameters during the standardised manufacture of a semi-dry fermented sausage. *Meat Science*, 69, 283-287.
- Hugas, M., & Monfort, J.Ma., (1997). Bacterial starter cultures for meat fermentation. *Food Chemistry*, 29, 547-554.
- Hughes, M.C., Kerry, J.P., Arendt, E.K., Kenneally, P.M., McSweeney, P.L.H., & O'Neill, E.E. (2002). Characterization of proteolysis during the ripening of semi-dry fermented sausages. *Meat Science*, 62, 205-216.
- Hussain, M.Z., & Sarfraz, M. (2009). Monotone piecewise rational cubic interpolation. *International Journal of Computer Mathematics*, 86 (3), 423-430.
- Iglesias, H.A., & Chirife, J. (1982). Handbook of Isotherms: Water sorption parameters for food and food components. Academic Press, New York, USA. ISBN 0-12-370380-8.
- Im, M.H., Park, Y.S., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Ham, K.S., Kang, S.G., Najman, K., & Gorinstein, S. (2011). The thermostability, bioactive compounds and antioxidant activity of some vegetables subjected to different durations of boiling: Investigation in vitro. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 92-99.
- International Life Sciences Institute (ILSI Europe). (1999). FUFLOSE: scientific concepts of functional foods in Europe. Consensus Document. *Br J Nutr*, 81, 1-27.

- Janjai, S., Lamlert, N., Intawee, P., Mahayothee, B., Haewsungcharern, M., Bala, B.K., Nagle, M., Leis, H., & Muller, J. (2008). Finite element simulation of drying of longan fruit. *Drying Technology*, 26, 666-674.
- Jiménez-Escrig, A., & Sánchez-Muniz, F.J. (2000). Dietary fibre from edible seaweeds: Chemical structure, physicochemical properties and effects on cholesterol metabolism. *Nutrition Research*, 20, 585-598.
- Jiménez Marquez, A., Aguilera Herrera, M.P., Uceda Ojeda, M., & Beltrán Maza G. (2009) Neural network as tool for virgin olive oil elaboration process optimization. *Journal of Food Engineering*, 95, 135-141.
- Kammoun Bejar, A., Boudhrioua Mihoubi, N., & Kechaou, N. (2011). Moisture sorption isotherms—Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, 132 (4), 1728-1735.
- Katsaras, K., & Budras K.D. (1992). Microstructure of Fermented Sausage. *Meat Science*, 31, 121-134.
- Kaya S., & Kahyaoglu T. (2005). Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71, 200-207.
- Kaya, A., Aydin, O., & Demirtaş, C. (2009). Experimental and theoretical analysis of drying carrots. *Desalination*, 237, 285-295.
- Kaymak-Ertekin, F., & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT-Food Science and Technology*, 37, 429-438.
- Kerdpiboon, S., Devahastin, S., & Kerr, W.L. (2007). Comparative fractal characterization of physical change of different food products during drying. *Journal of Food Engineering*, 83, 570-580.
- Khalloufi, S., Giasson, J., & Ratti, C. (2000). Water activity of freeze dried mushrooms and berries. *Canadian Agricultural Engineering*, 42 (1), 51-56.

- Kiranoudis, C.T., Tsami, E., Maroulis, Z.B., & Morunos-Kouris, D. (1993). Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, 20, 55-74.
- Kishiro, K., & Yasuda, H. (1988). A reliable analysis of tissue free fatty acids by gas-liquid chromatography. *Analytical Biochemistry*, 175, 516-520.
- Kırca, A., Özkan, M., & Cemeroglu, B. (2007). Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry*, 101 (1), 212-218.
- Koc, A.B., Heinemann, P.H., & Ziegler, G.R. (2007). Optimization of whole milk powder processing variables with neural networks and genetic algorithms. *Food and Bioproducts Processing*, 85 (4), 336-343.
- Koca, N., Burdurlu, H.S., & Karadeniz, F. (2007). Kinetics of colour changes in dehydrated carrots. *Journal of Food Engineering*, 78, 449-455.
- Koley, T.K., Kaur, C., Nagal, S., Walia, S., Jaggi, S., & Sarika, J. (2011). Antioxidant activity and phenolic content in genotypes of Indian jujube (*Zizyphus mauritiana* Lamk). *Arabian Journal of Chemistry*. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.11.005.
- Kruger, C.L., & Mann, S.W. (2003). Safety evaluation of functional ingredients. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 793-805.
- Kyi, T.M., Daud, W.R.W., Mohamad, A.B., Samsudin, M.W., Kadhum, A.A.H., & Talib, M.Z.M. (2005). The kinetics of polyphenol degradation during the drying of Malaysian cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 323-331.
- Lai, P., Li, K.Y., Lu, S., & Chen, H.H. (2011). Physicochemical characteristics of rice starch supplemented with dietary fibre. *Food Chemistry*, 127, 153-158.
- Lavelli, V., Zanoni, B., & Zaniboni, A. (2007). Effect of water activity on carotenoid degradation in dehydrated carrots. *Food Chemistry*, 104, 1705-1711.

- Le Page, J.F., Mirade, P.S., & Daudin J.D. (2010). Development of a device and method for the time-course estimation of low water fluxes and mean surface water activity of food products during ripening and storage. *Food Research International*, 43 (4), 1180-1186.
- Lertworasirikul, S., & Saetan, S. (2010). Artificial neural network modeling of mass transfer during osmotic dehydration of kaffir lime peel. *Journal of Food Engineering*, 98 (2), 214-223.
- Lewicki, P.P. (2006). Design of hot air drying for better foods. *Trends in Food Science & Technology*, 17 (4), 153-163.
- López, G., Ros, G., Rincón, F., Periago, M. J., Martínez, M. C., & J. Ortuño. (1996). Relationship between Physical and Hydration Properties of Soluble and Insoluble Fiber of Artichoke. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44, 2773-2778.
- López Antón, N. (1994). Contribución al estudio de la etapa de maduración de la sobrasada de Mallorca. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Llull, P., Simal, S., Benedito, J., Rosselló, C., & Femenía, A. (2002). Evaluation of textural properties of meat-based product (sobrassada) using ultrasonic techniques. *Journal of Food Engineering*, 52, 323-330.
- Madamba, P.S., Driscoll R.H., & Buckle, K.A. (1996). Enthalpy-Entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, 28, 109-119.
- Madiouli, J., Lecomte, D., Nganya, T., Chavez, S., Sghaier, J., & Sammouda, H. (2007). A method for determination of porosity change from shrinkage curves of deformable materials. *Drying Technology*, 25, 621-628.
- Mann, J.I., & Cummings, J.H. (2009). Possible implications for health of the different definitions of dietary fibre. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 19, 226-229.

- Marafon, A.P., Sumi, A., Alcântara, M.R., Tamime, A.Y., & Nogueira de Oliveira, M. (2011). Optimization of the rheological properties of probiotic yoghurts supplemented with milk proteins. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 511-519.
- Marco, A., Navarro, J.L., & Flores, M. (2006). The influence of nitrite and nitrate on microbial, chemical and sensory parameters of slow dry fermented sausage. *Meat Science*, 73, 660-673.
- Marfil, P.H.M., Santos, E.M., & Telis, V.R.N. (2008). Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1642-1647.
- Martín-Sánchez, A.M., Chaves-López, C., Sendra, E., Sayas, E., Fernández-López, J., & Pérez-Álvarez, J.A. (2011). Lipolysis, proteolysis and sensory characteristics of a Spanish fermented dry-cured meat product (salchichón) with oregano essential oil used as surface mold inhibitor. *Meat Science*, 89 (1), 35-44.
- May, B.K., & Perré, P. (2002). The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant drying flux period in foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, 54, 271-282.
- Mayor, L., & Sereno A.M. (2004). Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *Journal of Food Engineering*, 61, 373-386.
- McCulloch, W., & Pitts, W. (1943). A logical calculus of ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5, 115-133.
- McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.
- Mendoza, E., García, M. L., Casas, C., & Selgas, M. D. (2001). Inulin as fat substitute in low fat, dry fermented sausages. *Meat Science*, 57, 387-393.

- Mestry, A.P., Mujumdar A.S., & Thorat B.N. (2011). Optimization of spray drying of an innovative functional food: fermented mixed juice of carrot and watermelon. *Drying Technology*, 29, 1121-1131.
- Mihoubi, D., Timoumi, S., & Zagrouba, F. (2009). Modelling of convective drying of carrot slices with IR heat source. *Chemical Engineering and Processing*, 48, 808-815.
- Miranda, G., Berna, A., Salazar, D., & Mulet, A. (2009). Sulphur dioxide evolution during dried apricot storage. *LWT-Food Science and Technology*, 42, 531-533.
- Molly, K., Demeyer, D., Johansson, G., Raemaekers, M., Ghistelinck, M., & Geenen, I. (1997). The importance of meat enzymes in ripening and flavour generation in dry fermented sausages. First results of a European project. *Food Chemistry*, 59 (4), 539-545.
- Monin, G., Marinova, P., Talmant, A., Martin, J.F., Cornet, M., Lanored, D., & Grasso, F. (1997). Chemical and structural changes in dry-cured hams (Bayonne Hams) during processing and effects of the dehairing technique. *Meat Science*, 47 (1/2), 29-47.
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D., & Vallejo, N. (2008). Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, 88, 514-521.
- Moreira, R., Chenlo, F., & Torres M.D. (2009). Simplified algorithm for the prediction of water sorption isotherms of fruits, vegetables and legumes based upon chemical composition. *Journal of Food Engineering*, 94, 334-343.
- Moretti, V.M., Madonia, G., Diaferia, C., Mentasti, T., Paleari, M.A., Panseri, S., Pirone, G., & Gandini G. (2004). Chemical and microbiological parameters and sensory attributes of a typical Sicilian salami ripened in different conditions. *Meat Science*, 66 (4), 845-854.

- Muguerza, E., Fista, G., Ansorena, D., Astiasaran, I., & Bloukas, J.G. (2002). Effect of fat level and partial replacement of pork backfat with olive oil on processing and quality characteristics of fermented sausages. *Meat Science*, 61, 397-404.
- Muguerza, E., Gimeno, O., Ansorena D., & Astiasarán, I. (2004). New formulations for healthier dry fermented sausages: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 452-457.
- Mulet, A., Berna, A., Rosselló, C., Cañellas, J., & López, N. (1992). Influence of fat content on the drying of meat products. In Proceedings 8th International Drying Symposium, Montreal, Quebec, Canada, August 2-5, Vol. A, 844-853.
- Mulet, A., García-Pascual, P., Sanjuán, N., & García-Reverter, J. (2002). Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). *Journal of Food Engineering*, 53, 75-81.
- Nicolle, C., Simon, G., Rock, E., Amouroux, P., & Rémésy, C. (2004). Genetic variability influences carotenoid, vitamin, phenolic, and mineral content in white, yellow, purple, orange, and dark-orange carrot cultivars. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 129, 523-529.
- Olivares, A, Navarro, J. L., & Flores, M. (2011). Effect of fat content on aroma generation during processing of dry fermented sausages. *Meat Science*, 87, 264-273.
- Oms-Oliu, G., Odriozola-Serrano, I., Soliva-Fortuny, R., & Martín-Belloso, O. (2009). Use of Weibull distribution for describing kinetics of antioxidant potential changes in fresh-cut watermelon. *Journal of Food Engineering*, 95, 99-105.
- Oyelade, O.J., Tunde-Akintunde, T.Y., Igbeka, J.C., Oke, M.O., & Raji, O.Y. (2008). Modelling moisture sorption isotherms for maize flour. *Journal of Stored Products Research*, 44, 179-185.

- Park, Y., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Suhaj, M., Cvikrová, M., Martincová, O., Weisz, M., & Gorinstein, S. (2011). Comparison of the contents of bioactive compounds and the level of antioxidant activity in different kiwifruit cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 963-970.
- Pérez-Alvarez, J.A., Sayas-Barberá, M.E., Fernández-López, J., & Aranda-Catalá, V. (1999). Physicochemical characteristics of Spanish-type dry-cured sausage. *Food Research International*, 32, 599-607.
- Prakash, S., Jha, S.K., & Datta, N. (2004). Performance evaluation of blanched carrots dried by three different driers. *Journal of Food Engineering*, 62 (3), 305-313.
- Puig, P., Mora, J., Ciscar, J., & Estrades, M. (1989). Composition of Sobrasada from Majorca Spain. *Alimentaria*, 26, (201), 37-40.
- Purlis, E. (2012). Baking process design based on modelling and simulation: Towards optimization of bread baking. *Food Control*, 27 (1), 45-52.
- Raghavendra, S. N., Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S., & Tharanathan, R. N. (2004). Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties. *European Food Research and Technology*, 218, 563-567.
- Ratti, C. (2009). *Advance in food dehydration*. Boca Raton, United States: CRC press.
- Rao, Q.C., & Labuza, T.P. (2012). Effect of moisture content on selected physicochemical properties of two commercial hen egg white powders. *Food Chemistry*, 132 (1), 373-384.
- Resurreccion, A.V.A. (2003). Sensory aspects of consumer choices for meat and meat products. *Meat Science*, 66, 11-20.
- Reyes, A., Vega, R., Bustosa, R., & Araneda, C. (2008). Effect of Processing Conditions on Drying Kinetics and Particle Microstructure of Carrot. *Drying Technology*, 26 (10), 1272-1285.

- Ripollés, S., Bastianello Campagnol, P.C., Armenteros, M., Aristoy, M.C., & Toldrá, F. (2011). Influence of partial replacement of NaCl with KCl, CaCl₂ and MgCl₂ on lipolysis and lipid oxidation in dry-cured ham. *Meat Science*, 89 (1), 58-64.
- Röbke, C., Brunton, N., Gormley, R.T., Ross, P.R., & Butler, F. (2010). Development of potentially synbiotic fresh-cut apple slices. *Journal of Functional Foods*, 2 (4), 245-254.
- Roberfroid, M. B. (2000). Concepts and strategy of functional food science: The European perspective. *American Journal of Critical Nutrition*, 71, 1660-1664.
- Rodríguez, O., Eim, V.S., Simal, S., Femenia, A., & Rosselló, C. (2011). Validation of a diffusion model using moisture profiles measured by means of TD-NMR in apples (*Malus domestica*). *Food and Bioprocess Technology*. doi: 10.1007/s11947-011-0711-7.
- Rodríguez-Cabezas, M.E., Camuesco, D., Arribas, B., Garrido-Mesa, N., Comalada, M., Bailón, E., Cueto-Sola, M., Utrilla, P., Guerra-Hernández, E., Pérez-Roca, C., Gálvez, J., & Zarzuelo, A. (2010). The combination of fructooligosaccharides and resistant starch shows prebiotic additive effects in rats. *Clinical Nutrition*, 29, 832-839.
- Rosselló, C., Barbas, J.I., Berna, A., & López, N. (1995). Microbial and chemical changes in Meat-based product during ripening. *Meat Science*, 40, 379-385.
- Rosselló, C., Simal, S., Femenia, A., Garau, C., Castell, A. (2007). Deshidratació solar de pebre vermell de la varietat Tap de Cortí. pp. 33.(España): Conselleria d'Agricultura i Pesca del Govern de les Illes Balears. ISBN 84-690-2598-8.

- Saarela, M., Virkajarvi, I., Nohynek, L., Vaari, A., & Matto, J. (2006). Fibres as carriers for *Lactobacillus rhamnosus* during freeze-drying and storage in apple juice and chocolate-coated breakfast cereals. *International Journal of Food Microbiology*, 112 (2), 171-178.
- Sablani, S.S., & Rahman, M.S. (2003). Using neural networks to predict thermal conductivity of food as a function of moisture content, temperature and apparent porosity. *Food Research International*, 36, 617-623.
- Salgado, A., García Fontán, M.C., Franco, I., López, M., & Carballo, J. (2005). Biochemical changes during the ripening of Chorizo de cebolla, a Spanish traditional sausage. Effect of the system of manufacture (homemade or industrial). *Food Chemistry*, 92, 413-424.
- Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., & Debevere, J.M. (2007). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of Food Engineering*, 79, 168-175.
- Sanal, I., Bayraktar, E., Mehmetoglu, E., & Calimli, A. (2005). Determination of optimum conditions for SC-(CO₂+ethanol) extraction of β -carotene from apricot pomace using response surface methodology. *Journal of Supercritical Fluids*, 34, 331-338.
- Sánchez-Alonso, I., Solas, M.T., & Borderías, A.J. (2007). Technological implications of addition of wheat dietary fibre to giant squid (*Dosidicus gigas*) surimi gels. *Journal of Food Engineering*, 81 (2), 404-411.
- Sangnark, A., & Noomhorm, A. (2003). Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse. *Food Chemistry*, 80 (2), 221-229.
- Sanjuán, N., Lozano, M., García-Pascual, P., & Mulet, A. (2003). Dehydration kinetics of pepper (*Capsicum annuum* L var Jaranda). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 697-701.

- Santos, P.H.S., & Silva, M.A. (2008). Retention of Vitamin C in Drying Processes of Fruits and Vegetables-A Review. *Drying Technology*, 26, 1421-1437.
- Santos, P.H.S., & Silva, M.A. (2009). Kinetics of L-ascorbic acid degradation in pineapple drying under ethanolic atmosphere. *Drying Technology*, 27, 947-954.
- Saraceno, A., Aversa, M., & Curcio, S. (2010). Advanced modeling of food convective drying: a comparison between artificial neural networks and hybrid approaches. *Food and Bioprocess Technology*. doi: 10.1007/s11947-010-0477-3.
- Selgas, M.D., Casas, C., Toledo, V.M., & García, M.L. (1999). Effect of selected mould strains on lipolysis in dry fermented sausages. *European Food Research and Technology*, 209, 360-365.
- Sendra, E., Fayos, P., Lario, Y., Fernandez-Lopez, J., Sayas-Barbera, E., & Perez-Alvarez, A. (2008). Incorporation of citrus fibers in fermented milk containing probiotic bacteria. *Food Microbiology*, 25 (1), 13-21.
- Sendín, J.O.H., Alonso, A.A., & Banga, J.R. (2010). Efficient and robust multi-objective optimization of food processing: A novel approach with application to thermal sterilization. *Journal of Food Engineering*, 98 (3), 317-324.
- Shulyak, V.A., & Izotova, L.A. (2009). Shrinkage kinetics during convective drying of selected berries. *Drying Technology*, 27 (3), 495-501.
- Simal, S., Rosselló, C., Berna, A., & Mulet, A. (1998). Drying of shrinking cylinder-shaped bodies. *Journal of Food Engineering*, 37 (4), 423-435.
- Simal, S., Femenia, A., Garcia-Pascual, P., & Rosselló, C. (2003). Simulation of the drying curves of a meat-based product: effect of the external resistance to mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 58, 193-199.

- Simal, S., Femenia, A., Garau, M.C., & Rosselló, C. (2005). Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 66, 323-328.
- Simal, S., Garau, M.C., Femenia, A., & Rosselló, C. (2006) A diffusional model with a moisture-dependent diffusion coefficient. *Drying Technology*, 24, 1365-1372
- Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, A., & Rosselló, C (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80, 1293-1301.
- Singh, B., & Gupta, A.K. (2007). Mass transfer kinetics and determination of effective diffusivity during convective dehydration of pre-osmosed carrot cubes. *Journal of Food Engineering*, 79, 459-470.
- Soria, A., Corzo-Martínez, M., Montilla, A., Riera, E., Gamboa-Santos, J., & Villamiel, M. (2010). Chemical and physicochemical quality parameters in carrots dehydrated by power ultrasound. *Agricultural and Food Chemistry*, 58, 7715-7722.
- Soriano, A., García Ruiz, A., Gómez, E., Pardo, R., Galán, F.A., & González Viñas M.A. (2007). Lipolysis, proteolysis, physicochemical and sensory characteristics of different types of Spanish ostrich salchichon. *Meat Science*, 75, 661-668.
- Sotelo, I., Pérez-Munuera, I., Quiles, A., Hernando, I., Larrea, V., & Lluch M.A. (2004). Microstructural changes in rabbit meat wrapped with *Pteridium aquilinum* fern during post mortem storage. *Meat Science*, 66, 823-829.
- Spaziani, M., Del Torre, M., & Stecchini, M.L. (2009). Changes of physicochemical, microbiological, and textural properties during ripening of Italian low-acid sausages. Proteolysis, sensory and volatile profiles. *Meat Science*, 81, 77-85.

- Sulaiman, S.F., Sajak, A.A.B., Ooi, K.L., Supriatno, & Seow, E.M. (2011). Effect of solvents in extracting polyphenols and antioxidants of selected raw vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 506-515.
- Tavarini, S., Degl'Innocenti, E., Remorini, D., Massai, R., & Guidi, L. (2008). Antioxidant capacity, ascorbic acid, total phenols and carotenoids during harvest and after storage of Hayward kiwifruit. *Food Chemistry*, 107, 282-288.
- The MathWorks. (2009). MATLAB user's guide. The MathWorks Inc., South Natick, MA, USA.
- Trelea, I.C., Titica, M., & Corrieu, G. (2004). Dynamic optimization of the aroma production in brewing fermentation. *Journal of Process Control*, 14, 1-16.
- Urso, R., Rantsiou, K., Cantoni C., Comi G., & Cocolin L. (2006) Technological characterization of a bacteriocin-producing *Lactobacillus sakei* and its use in fermented sausages production. *International Journal of Food Microbiology*, 110, 232-239.
- Valencia, I., Ansorena, D., & Astiasarán, I. (2006). Nutritional and sensory properties of dry fermented sausages enriched with n-3 PUFAs. *Meat Science*, 72 (4), 727-733.
- Vega-Galvez, A., Lopez, J., Miranda, M., Di Scala, K., Yagnam, F., & Uribe, E. (2009). Mathematical modelling of moisture sorption isotherms and determination of isosteric heat of blueberry variety O'Neil. *International Journal of Food Science and Technology*, 44 (10), 2033-2041.
- Ventanas, S., Puolanne, E., & Tuorila, H. (2010). Temporal changes of flavour and texture in cooked bologna type sausages as affected by fat and salt content. *Meat Science*, 85 (3), 410-419.
- Vergara, C.M. de A.C., Lopes Honorato, T., Arraes Maia, G., & Rodrigues, S. (2010). Prebiotic effect of fermented cashew apple (*Anacardium occidentale L*) juice. *LWT-Food Science and Technology*, 43, 141-145.

- Vergara-Valencia, N., Granados-Pérez, E., Agama-Acevedo, E., Tovar, J., Ruales, J., & Bello-Pérez, L.A. (2007). Fibre concentrate from mango fruit: Characterization, associated antioxidant capacity and application as a bakery product ingredient. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 722-729.
- Wittig de Penna, E. (2001). Evaluación sensorial. Una metodología actual para tecnología de alimentos. http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/wittinge01/index.html.
- Xanthopoulos, G., Yanniotis S., & Lambrinos Gr. (2010). Study of the drying behavior in peeled and unpeeled whole figs. *Journal of Food Engineering*, 97, 419-424.
- Xu, Y., Xia, W., Yang, F., & Nie, X. (2010). Protein molecular interactions involved in the gel network formation of fermented silver carp mince inoculated with *Pediococcus pentosaceus*. *Food Chemistry*, 120, 717-723.
- Yalınkılıç, B., Kaban, G., & Kaya, M. (2011). The effects of different levels of orange fiber and fat on microbiological, physical, chemical and sensorial properties of sucuk. *Food Microbiology*. doi: 10.1016/j.fm.2011.07.013.
- Yan, Z., Sousa-Gallagher, M.J., & Oliveira F.A.R. (2008). Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. *Journal of Food Engineering*, 86 (3), 342-348.
- Youssef, M.K. & Barbut S. (2011). Fat reduction in comminuted meat products-effects of beef fat, regular and pre-emulsified canola oil. *Meat Science*, 87, 356-360.
- Zanardi, E., Ghidini, S., Battaglia, A., & Chizzolini, R. (2004). Lipolysis and lipid oxidation in fermented sausages depending on different processing conditions and different antioxidants. *Meat Science*, 66, 415-423.

- Zhang, X.W., Liu, X., Gu, D.X., Zhou, W., Wang, R.L., & Liu, P. (1996). Desorption isotherms of some vegetables. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 70, 303-306.
- Zheng, H., Lu, H. (2011). Use of kinetic, Weibull and PLSR models to predict the retention of ascorbic acid, total phenols and antioxidant activity during storage of pasteurized pineapple juice. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 1273-1281.
- Zhou, W., & Therdthai, N. (2010). Special topics in Food Engineering: Artificial neural networks in food processing, In D. Sun (Ed), *Mathematical Modeling of Food Processing*, 901-920. Boca Raton: CRC Press.
- Zielinska, M., & Markowski, M. (2007). Drying behavior of carrots dried in a spout-fluidized bed dryer. *Drying Technology*, 25, 261-270.

**9. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA
ASOCIADA AL DESARROLLO
DE LA TESIS**

9. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA ASOCIADA AL DESARROLLO DE LA TESIS

Artículos en revistas indexadas en el Journal Citation Reports (JCR)

- Eim, V.S., Simal, S., Rosselló, C., Femenia, A. (2008). Effects of addition of carrot dietary fibre on the ripening process of a dry fermented sausage (*sobrassada*). *Meat Science*, 80 (2), 173-182.
- Eim, V.S., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2011). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. *International Journal of Food Engineering*, 7 (3), Article number 13.
- Eim, V.S., García-Pérez, J.V., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2012). Influence of the addition of dietary fiber on the drying curves and microstructure of a dry fermented sausage (*sobrassada*). *Drying Technology*, 30 (2), 2012.
- Eim, V.S., Simal, S., Rosselló, C., Femenia, A., & Bon, J. (2012). Optimization of the addition of carrot dietary fibre to a dry fermented sausage (*sobrassada*) using artificial neural networks. *Food and Bioprocess Technology*, in press.
- Eim, V.S., Urrea, D., Rosselló, C, García-Pérez, J.V., Femenia, A., & Simal, S. (2012). Optimization of the drying process of carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the basis of quality criteria. *Drying Technology*, in press.

